

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ





Государственный научный центр РФ









PEKIAMA













000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 10 ОКТЯБРЬ 2014

000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

УЧРЕДИТЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕГ	ЬЕТАКПЛОННАЯ КОЛЛЕLNN				
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.				
ГРИШПУН Е. М.					
	АКСЕЛЬРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.			
дибров и. а.	АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.			
ЗАЙШЕВ В. А.	АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.			
	БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.			
ЗАКАРЯН О. К.	БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.			
	БЕЛОУСОВА В. Ю.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.			
ИВАНУШКИН А. Г.	БЕЛЯКОВ А. В.	ПОМОРЦЕВ С. А.			
ЛЕБЕЛЕВ Ю. Н	БУРАВОВ А. Д.	ПРИМАЧЕНКО В. В.			
	ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПЫРИКОВ А. Н.			
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	ВИКУЛИН В. В.	СЕМЧЕНКО Г. Д.			
	ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СИЗОВ В. И.			
МОЖЖЕРИН В. А.	ГУРИН А. А.	СМИРНОВ А. Н.			
	ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОВ В. Н.			
Oderob C. 10.	ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОЛОВ В. А.			
САРЫЧЕВ В. Ф.	дружинин I. м.	СУВОРОВ С. А			
	ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУЗЛАЛЬНЕВ Е И			
СКОРОХОДОВ В. Н.	КОНАКОВ В. І.	тарасовский в п			
	КРАСОВИЦКИИ Ю. В.				
ЭНТИН В. И.	лукин Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.			

Научные редакторы Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына Художник-дизайнер **Т. П. Кошкина** Компьютерная верстка **Т. П. Кошкиной** Корректор Ю. И. Королёва

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

Адрес редакции: 127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А Тел.: (495) 699-97-85. E-mail: <u>ogneupor@imet.ru</u>, <u>info@imet.ru</u> Internet: www.imet.ru

✓ Springer

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

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

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) в 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 опибликованных материалов

Подписано в печать 15.10.14. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная Цифровая печать. Усл. печ. л. 12,00 Уч.-изд. л. 11,87. Заказ

содержание

55 лет ОАО «ОНПП «Технология»

Суздальцев Е. И. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра.....5

Русин М. Ю., Василенко В. В., Ромашин В. Г., Степанов П. А., Атрощенко И. Г., Шуткина О. В. Композиционные материалы для радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов......19

Рогов Д. А., Коваленко П. В. Задача многопараметрической оптимизации конструкции соединения керамической оболочки с металлическим корпусом летательного аппарата......24

Плясункова Л. А., Аракчеев А. В., Закоржевский В. В., Лорян В. Э. Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида

Антонова Е. С., Голубева Н. А., Келина И. Ю., Плясункова Л. А., Стахровская Т. Е., Нечепуренко А. С. Влияние фракционного состава исходных порошковых смесей и их дисперсности на физико-механические свойства реакционно-связанного карбида кремния....37

Голубева Н. А., Плясункова Л. А., Келина И. Ю., Антонова Е. С., Журавлев А. А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора......42

Кораблёва Е. А., Майзик М. А., Саванина Н. Н. Формирование пленочных структур твердых электролитов....47

Миронов Р. А., Забежайлов М. О., Бородай С. П. Расчетно-экспериментальное определение температурной зависимости интегральной излучательной способности алюмооксидной керамики......51

Келина И. Ю., Голубева Н. А., Чевыкалова Л. А., Плясункова Л. А. Исследования структуры и свойств керамического материала комбинированных бронепанелей.....55

Памяти Александра Гавриловича Ромашина.......60

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Абдрахманов Р. И., Марочкин О. А., Умнов В. И. Сравнительный анализ применения различных систем быстрой замены стаканов-дозаторов при разливке стали на сортовых МНЛЗ......62

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Юрков А. В., Кондратьев Е. А., Горбунов В. В. Новая линейка модификаторов шлака производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры»......65

Пономарёв В. Б. Разделение шамотных порошков методом

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Демидова-Буйзинене И., Пундиене И. Исследования влияния композиционного дефлокулянта на изменения физических и механических характеристик жаростойкого бетона в процессе термической обработки......70

Волосова М. А., Григорьев С. Н., Кузин В. В. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила......77

Галахов А. В. Структура порошкового компакта. Часть 3. Теоретический анализ процесса спекания в порошковых компактах с неоднородной пористостью......83

Чевыкалова Л. А., Келина И. Ю., Михальчик И. Л.,

Antonova E. S., Golubeva N. A., Kelina I. Yu., Plyasunkova L. A., Stakhrovskaya T. E., Nechepurenko A. S. The influence of gravimetric composition and particle size on the physical and mechanical properties of reaction

> Golubeva N. A., Plyasunkova L. A., Kelina I. Yu., Antonova E. S., Zhuravlev A. A. The investigation of reaction-bonded boron carbide properties......42

Korableva E. A., Mayzik M. A., Savanina N. N. The forming of solid-state electrolyte's thin film......47

CONLENIZ

The 55th anniversary of JSC «Obninsk Research and

Establishment and expansion of JSC «Obninsk Research and

Suzdal'tsev E. I. Ceramic radio-transparent materials

yesterday, today and tomorrow......5

Rusin M. Yu., Vasilenko V. V., Romashin V. G., Stepanov

P. A., Atrochshenko I. G., Shutkina O. V. Composite

Rogov D. A., Kovalenko P. V. Multi-parametric

optimization for the design problem of ceramic shell joining

with the aircraft metal body......24

Chevykalova L. A., Kelina I. Yu., Mikhal'chik I. L.,

Plasunkova L. A., Arakcheev A. V., Zakorzhevskii V. V.,

Loryan V. E. Ceramic material on base of domestic silicon nitride composite powders obtained by self-propagating

high-temperature suspension (SHS) method......31

Development Enterprise «Techologia»

Mironov R. A., Zabezhailov M. O., Borodai S. P. Computational and experimental studying of the total emissivity temperature dependence for aluminum-oxide ceramics......51

Kelina I. Yu., Golubeva N. A., Chevykalova L. A., Playsunkova L. A. The studying of the composite armored panel's ceramic materials structure and properties......55

In memory of Alexander Gavrilovich Romashin........60

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Abdrakhmanov R. I., Marochkin O. A., Umnov V. I. Comparative analysis for flying metering nozzle change systems performance at billet casters......62

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Yurkov A. V., Kondratiev E. A., Gorbunov V. V. New product line for slag modifiers at Bogdanovichskii JSC «Refractory»......65

Ponomarev V. B. Grade fireclay powders production by the pneumatic separation method......68

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Demidova-Buizinene I., Pundiene I. The studying of complex deflocculating agent influence on the heat-resistant concrete physical and mechanical properties under heat treatment......70

Volosova M. A., Grigoriev S. N., Kuzin V. V. The influence of titanium-nitride surface coating on the structure stress inhomogeneity of oxide-carbide ceramics. Part 2. The point force acting......77

Galakhov A. V. Powder compact structure. Part 3. The theoretical analysis for the sintering of compact powders with inhomogeneous porosity......83



Поздравляем юбиляра!

СОЗДАНИЕ И РАЗВИТИЕ ОАО «ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»

Открытое акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «ТЕХНОЛОГИЯ» образовано в октябре 1959 г. в качестве экспериментального завода для производства изделий из неметаллических материалов. В 1963 г. экспериментальный завод был преобразован в филиал НИИ технического стекла. В 1968 г. на этой же площадке был образован филиал Всероссийского научноисследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). В 1978 г. на базе этих филиалов создано научно-производственное предприятие «Технология».

С 2010 г. ОНПП «Технология» входит в состав холдинговой компании «РТ-Химкомпозит» Государственной корпорации «Ростех».

За успешное проведение фундаментальных и прикладных научных исследований, получение выдающихся практических результатов в 1994 г. предприятию присвоен статус Государственного научного центра Российской Федерации, который подтверждался 9 раз.

1

Сегодня ОНПП «Технология» представляет собой уникальный для российской экономики центр компетенции по разработке и выпуску наукоемкой продукции для авиационной, ракетно-космической техники, транспорта и вооружения. Предприятие состоит из научного центра, выполняющего фундаментальные исследования и прикладные разработки, и современного серийного производства изделий из полимерных композитов, керамических и стеклообразных материалов.

За годы существования предприятия разработано свыше 1000 новых материалов, технологических процессов и изделий для объектов новой техники, опубликовано более 3000 научных статей, создано около 1200 изобретений, 12 из них включены в перечень «100 лучших изобретений России».

ОСНОВНЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ:

1972 г. — для Мавзолея В. И. Ленина на предприятии разработана технология производства и изготовлена конструкция остекления саркофага, обеспечивающая надежную защиту от динамического воздействия и точное воспроизведение изображения. **1976 г.** — впервые в СССР создан радиопрозрачный обтекатель из кварцевой керамики для ракет зенитно-ракетного комплекса С-300.

1988 г. — проведены успешные испытания корабля многоразового использования «Буран».

Из 100 т общей массы корабля 10 т составляла продукция ОНПП «Технология», включая керамическую сверхлегкую теплозащиту, крупногабаритные углепластиковые створки отсека полезного груза, высокопрочные термостойкие лобовые стекла кабины корабля. Обнинское научно-производственное предприятие





1995 г. — начато серийное производство углепластиковых оболочек головных обтекателей ракет-носителей «Протон-М».

1997 г. — проведены летные испытания высокоманевренного истребителя нового поколения «ОКБ Сухого» Су-47 «Беркут», на котором применены изготовленные на предприятии методом автоматизированной выкладки крупногабаритные композитные панели крыла обратной стреловидности.

2000 г. — изготовлена первая тепловая сотопанель системы обеспечения терморегулирования нового поколения космических аппаратов.

2004 г. — для Большого адронного коллайдера в рамках международного проекта ATLAS созданы уникальные размеростабильные опорные конструкции из углепластика для самого большого детектора коллайдера.

2009 г. — разработана и реализована промышленная техноло-

гия нанесения многофункциональных, оптически прозрачных покрытий на изделия авиационного остекления самолета МиГ-29К, обеспечивающих защиту летного состава от вредного воздействия внешних факторов.

2010 г. — впервые в России создано серийное производство композитных звукопоглощающих конструкций (ЗПК) резонансного типа с сотовым заполнителем для силовых установок самолетов нового поколения, в том числе SSJ-100 и MC-21.

2010 г. — первый полет опытного образца Т-50, для которого предприятием изготовлены высоконагруженные углепластиковые панели крыла и фюзеляжа, а также бортовые аэронавигационные огни из термостойких цветных стекол.

2011 г. — выведена на околоземную орбиту космическая обсерватория «Спектр-Р» («Радиоастрон») сверхвысокого разрешения, созданная в рамках международного проекта. Для радиотелескопа поставлены размеростабильные углепластиковые конструкции антенны.

За заслуги в создании изделий для авиационной техники в 1985 г. ОНПП «Технология» награждено орденом Трудового Красного Знамени. Разработки сотрудников предприятия отмечены Ленинской премией, Государственной премией СССР, премией Совета министров СССР, 5 премиями Правительства РФ в области науки и техники. Работники предприятия награждены многочисленными орденами и медалями, шести сотрудникам вручены медали ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени.

Далее опубликованы статьи, где приводятся результаты научных и практических исследований, выполненных специалистами **2011 г.** — система менеджмента качества предприятия сертифицирована на соответствие международным аэрокосмическим стандартам AS/EN 9100 «Требования к организации авиационной, космической и оборонной отрасли».

2012 г. — проведен успешный запуск малого космического аппарата для фундаментальных космических исследований (МКА-ФКИ), на котором установлены солнечные батареи со сверхлегким углепластиковым каркасом, созданным на предприятии.

2012 г. — освоено серийное производство элементов фазовращателей из радиопрозрачных ситаллов для зенитно-ракетных комплексов С-300, С-400.

2013 г. — начато серийное производство изделий остекления для военно-транспортного самолета ИЛ-76МД-90А.

2013 г. — впервые в России методом автоматизированной выкладки изготовлены из углепластика опытные крупногабаритные интегральные стрингерные панели кессона киля для самолета MC-21.

РПО научно-производственного комплекса ОАО «ОНПП «Технология». Представлено широкое направление исследований в области синтеза исходных порошков, расчетов конструкций, материаловедческих и технологических исследований, разработки новых методик исследований и др. Многие работы выполнены в соавторстве с представителями академических институтов. Среди авторов как маститые ученые — д. т. н. М. Ю. Русин, д. т. н. Е. И. Суздальцев, так и молодые, начинающие исследователи, которые делают первые шаги в науке, — М. А. Майзик, Е. С. Антонова, Р. А. Миронов, Д. А. Рогов, О. В. Шуткина.

30 октября 2014 года Государственный научный центр Российской Федерации ОАО «ОНПП «Технология» будет отмечать 55-летие со дня основания.





ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

удк 666.266.6 КЕРАМИЧЕСКИЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

Рассмотрены физико-технические свойства и технологические особенности получения ряда радиопрозрачных керамических материалов в привязке к тактико-техническим характеристикам современного ракетного вооружения. Убедительно показано, что каким-либо одним материалом невозможно удовлетворить весь комплекс требований к обтекателю в различных условиях эксплуатации. Сделана попытка обозначить уровни показателей свойств материала, совокупность материаловедческих, технологических и конструкторских задач, решение которых позволит существенным образом привести к улучшению тактико-технических характеристик различных ракетных комплексов.

Ключевые слова: радиопрозрачные материалы, кварцевая керамика, ситаллы, стеклокерамика, обтекатель.

научно-технический прогресс 19-го и начала 20-го веков коснулся многих сфер деятельности, в том числе и авиации. Созданы новые летательные аппараты, которые были ориентированы на выполнение военных целей: разведки, уничтожения противника. Однако достигнутые скоростные и высотные параметры этих аппаратов позволяли бороться с ними имеющимся стрелковым оружием: винтовками, пулеметами.

В то же время создание более современных летательных аппаратов (увеличение скоростей, высоты полета, маневренности) привело к необходимости разработки более современных средств их уничтожения. Для борьбы в воздухе самолеты оснащаются пушечно-пулеметным вооружением, создаются наземное зенитное вооружение, службы обнаружения приближающихся воздушных целей и своевременного предупреждения об опасности воздушных налетов. Создается стройная система противовоздушной обороны.

Середина прошлого века характеризуется появлением на вооружении ряда стран реактивной авиации. Достигнутые уже в то время уровни скоростных параметров самолетов (800–900 км/ч), с одной стороны, существенно ограничили возможности их поражения традиционным наземным зенитным вооружением, а с другой стороны, реакции пилота стало явно недостаточно для ведения воздушного боя пушечнопулеметными средствами.

Таким образом, прогресс в области авиационной техники настоятельно потребовал создания эффективных средств их своевременного обнару-



жения и поражения. Для этих целей создаются ракеты различного назначения: воздух – воздух, базирующиеся на борту самолета и обеспечивающие поражение целей в условиях полета; воздух – поверхность, базирующиеся также на борту самолета и предназначенные для поражения наземных и надводных целей; поверхность - воздух, базирующиеся в транспортно-пусковых контейнерах, а также на открытых подвижных или стационарных платформах и предназначенные для поражения самолетов и ракет на дальних подступах к объекту нападения. Параллельно с созданием ракет осуществляются разработки в области систем их точного наведения на цель в условиях всепогодности применения и места старта.

Д. т. н. **Е. И. Суздальцев** (🖂)

Один из важных элементов современных ракет, управляемых методом радиолокационного наведения, — антенный обтекатель. Головной антенный обтекатель не только защищает антенный блок от воздействия климатических и аэродинамических факторов, но и фактически определяет тактико-технические характеристики ракеты (TTX), формируя ее аэродинамическое качество, определяя точность наведения на цель, воспринимая на себя основные тепловые и силовые нагрузки при маневрах. С развитием скоростей и маневренности ракет требования к обтекателям и материалам обтекателей значительно возросли. Для ракет различных классов, работающих на скоростях 5-12 М, температура на поверхности обтекателя может достигать 2000 °C, а силовые нагрузки достигать 10 т. Широко используемый для изготовления обтекателей первых ракет стеклопластик уже не удовлетворяет поставленным требованиям из-за недостаточной огнеупорности.

С начала 60-х годов прошлого века в США и СССР были начаты работы по созданию керами-

Обнинское научно-производственное предприятие

І СХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



ческих материалов для обтекателей высокоскоростных ракет. Прорабатывался широкий ассортимент материалов: керамика на основе оксидов кремния, алюминия, магния, бериллия и др., нитридная керамика, а также ситаллы — стеклокристаллические материалы на основе стекла. К настоящему времени доведены до стадии широкого внедрения три вида материалов: ситаллы, высокоглиноземистая и кварцевая керамика. При этом высокоглиноземистые материалы используются для изготовления обтекателей ракет класса воздух – воздух, работающих на скоростях 4-4,5 М. Особенно широко применяется этот материал в США для обтекателей ракет типа «Sparrow» [1]. В России этот класс материалов для изготовления обтекателей не используется по целому ряду причин, изложенных ниже.

Ситаллы (Пирокерам-9606, Пирокерам-9608, AC-418, AC-370 и др.) используются как в США, так и в России для изготовления обтекателей ракет земля – воздух и воздух – воздух, работающих на скоростях 4–7 М. Особенно широкое применение нашел этот материал для изготовления изделий морского и аэродромного базирования. В связи с отсутствием пористости материал отличается хорошей устойчивостью к длительному воздействию морской воды, пыли, повышенной влажности даже без применения лакокрасочных покрытий [1]. Кварцевая керамика нашла широкое применение как у нас в стране, так и за рубежом при изготовлении высокоскоростных ракет различных классов, работающих на скоростях 5–10 М [1–3].

Анализ ТТХ современного авиационного и ракетного вооружения наиболее развитых стран мира [2-5] позволяет заключить, что практически каждая страна обладает самолетами, потенциальными носителями ракетного вооружения, со сравнимыми показателями (табл. 1). Аналогичным образом из данных табл. 2 следует, что и ракетное вооружение различных стран по уровню представленных параметров существенных различий не обнаруживает. В данной ситуации представляется возможным осуществить общий подход к рассмотрению свойств материалов антенных обтекателей радиолокационных ракет различных классов. Некоторые образцы современных ракетных комплексов, оснащенных обтекателями из радиопрозрачных неорганических материалов, представлены на рис. 1.

Для высокоскоростных ракет основным требованием к материалу обтекателя, безусловно, является его огнеупорность. В этом смысле высокоглиноземистая керамика имеет явное предпочтение. Температура изменения агрегатного состояния для нее 2050 °С, в то время как для

			Характеристика самолета				
Страна	Марка	Назначение самолета	максимальна	ая скорость,	лальность	длин	а, м
	самолета		км/ч, на	высоте	лействия		
			>10 км	≤3 км	допотрыя	разбега	пробега
Россия	МиГ-23МЛ	Фронтовой истребитель	2500	1350	—	500	750
	МиГ-29-9Б	» »	2400	1500	680	240	600
	МиГ-31	Истребитель-перехватчик	3000	1500	2200	1200	800
	СУ-30	» »	2450	1300	250	550	670
США	F-111	Многоцелевой ударный самолет	2650	1470	2400	—	_
	F-16	Многоцелевой истребитель	2140	1470	925	—	_
	F-22А Локхид	» »	2335	—	1285	—	_
	Фантом	» »	2300	1460	1270	_	_
Франция	Мираж 1	Многоцелевой истребитель- бомбардировщик	2350	1470	900	—	—
	Мираж 2000	Истребитель-бомбардировщик	2330	100	1480	_	_
	Рафаль	Многоцелевой истребитель	2100	1390	1000	300	400
Англия	Харриер	_	—	1200	500	—	_
	Хоук-2000	Штурмовик	—	1020	1200	—	_
Китай	J-7	Истребитель	2150	—	1300	900	800
	J-8	»	2330	—	1000	670	1000
Израиль	КФИРС-7	Многоцелевой истребитель	2440	1370	1185	—	_
Италия	Фиат Е-91	Ударно-разведывательный истребитель	2025	1130	600	_	—
Швеция	Вигген	Истребитель-бомбардировщик	2125	1470	≥1000	_	_
ФРГ +	Гриппсн	Многоцелевой истребитель	2550	1470	_	_	_
Англия +	Торнадо	Многоцелевой самолет	2300	1480	1900	—	_
Италия	Ягуар	Истребитель-бомбардировщик	1700	1320	1400	_	_

Таблица 1. Тактико-технические характеристики самолетов, потенциальных носителей ракетного вооружения



Таблица 2. Тактико-технические характеристики ракет, работающих по принципу радиолокационного наведения

	Ракеты класса воздух – воздух									
Показатоли		Pocci	ия		СШ	A		Англия	Фран	ция
Показатели	X-15	X-22	2 X-58	AGM-129 A	Шрай	йк	Харм	Аларм	Арм	ат
Скорость полета, м/с	1800	100	1300	250	100	0	820	800	83	0
Дальность стрельбы, км	≤300	≤55	0 ≤120	≤300	≤50)	≤80	≤70	≤150	
Тип носителя	Ty-95MC,	Ty-22	К, Су-17 МЗ,	B-52,	F-4,	,	BBC,	Торнадо	Ягу	ap,
	Ту-22МЗ,	Ty-95 K	-22, Су-17 МУ,	B-1,	F-10	5,	BMC		Мир	аж,
	Ty-160,	Ty-22N	12, Cy-24,	B-2	A-6				Рафа	аль
	Су-27К,	Ty-221	43 Cy-24 M,							
	Су-27ИВ		МиГ-25БМ	-						
		1	Ракеты кла	сса воздух	– повер	хность				
		Pocci	ЯЯ	C	ША («Сп	(eppoy»		Англия	Франция	Италия
Показатели	PBB-AE	P-27	P P-33 P	AAM-N-2	AIM-7E	AIM-7F	AIM-7M	Скайфлеш	Матра	Асканд-
									Супер	7A
Скорость полета, м/с	1450	1250) 1250	700	1000	1120	1120	1450	750	1100
Дальность стрельбы, км	100	≤13	0 ≤80	8,0	25	70	100	50	18	50
Тип носителя	Cy-27,	МиГ-2	9К, МиГ-23М,	F-4,	F-8,	F-4,	F-4,	F-4,	Мираж,	F-104 S
	МиΓ-29	МиГ-29)M, МиГ-23MP,	F-8,	F-14,	F-8,	F-8,	Торнадо,	F-104,	
		Cy-27	7, МиГ-	F-14	F-111	F-14,	F-14,	F-16	Старфайер	
		Cy-27	К 23МЛД	-		F-111	F-111			
		1	Ракеты кла	сса поверхі	ность –	воздух				
Показатели				Росси	я				СШ	IA
показатели	3PK C-3	00B 3	РК С-300 ПМУ	ЗРК С-300 П	MY 1	ЗРК БУК	3P	К ШТИЛЬ	3PK Pa	atriot
Скорость полета, м/с	1700)	2100	2400		1230		1230	160	00
Максимальная	400		90	400		_		_	60	C
дальность полета, км										
Диапазон высот	25-300	000	25-25000	10-2500	0	15-2500	0 1	5–25000	60-24	4000
поражения целей, м										
Диапазон скоростей	≤300	0	≤2255	≤6450		≤1200		≤1200	≤18	800
поражаемых целей, м/с										
Мобильность	Самоход	цный (Самоходный	Самоходн	ый С	амоходн	ый Кар	рабельный	Вози	мый

ситаллов 1200-1350 °С, керамических материалов на основе кварцевого стекла не выше 1300 °С. Однако при одностороннем кратковременном

тепловом нагреве, что реально происходит в обтекателях ракет, работоспособность изделия определяется другими факторами.

Самым существенным из них для неорганических огнеупорных материалов является термостойкость (coпротивление воздействию термоудара и термоциклическим нагрузкам). Наиболее распространенный экспериментальный критерий этого качества - температурный перепад по толщине стенки, который выдерживает материал без разрушения.

На рис. 2 показана зависимость перепада температур АТ для кварцевой керамики (1), Пирокерама 9606 (2) и высокоглиноземистой керамики (3) от величины K = ad/2. Значения K в условных единицах между 10^{-1} и

Рис. 1. Образцы современных ракетных комплексов и ракет, оснащенных обтекателями из радиопрозрачных материалов: *а* — зенитно-ракетный комплекс (ЗРК) С-300; *б* — ЗРК БУК; *в* — пуск ракеты 48Н6Е с кварцевым обтекателем из ЗРК С-300; *г* — пуск ракеты 9М317 с ситалловым обтекателем из ЗРК БУК

Обнинское научно-производственное предприяти

44

Рис. 2. Устойчивость радиопрозрачных неорганических материалов к термоудару ΔT : 1 — кварцевой керамики; 2 — Пирокерама 9606; 3 — керамики на основе Al_2O_3 ; K = ad/2, где d — толщина стенки изделия; a — коэффициент теплопередачи

10⁻⁴ соответствуют тепловым нагрузкам при входе космических аппаратов в плотные слои атмосферы. Существенное преимущество кварцевой керамики перед другими материалами по этому параметру объясняется прежде всего благоприятным сочетанием ее прочностных, теплофизических и деформационных свойств [6].

Высокую термостойкость кварцевой керамики определяет прежде всего низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), который значительно ниже, чем у других керамических материалов (рис. 3, *a*).

Кроме того, при нагреве кварцевой керамики и изделий на ее основе происходит релаксация напряжений. Как показано в целом ряде исследований, это явление наблюдается при температурах выше 900 °С, а величину эффекта можно усилить или ослабить за счет изменения природы сырья и структуры материала [7].

Для материала обтекателя важной характеристикой является и *теплопроводность*. При температуре наружной поверхности выше 1000 °C, температура антенного блока не должна превышать 200 °C.

В связи с тем что для данного класса ракет разработка системы принудительного охлаждения антенного блока значительно усложняет конструкцию изделия, решение проблемы осуществляется за счет теплозащитных характеристик материала обтекателя и его конструктивных параметров. Предпочтение отдается материалам с низкой теплопроводностью. Среди неорганических диэлектриков материалы на основе аморфного диоксида кремния имеют самую низкую теплопроводность. На рис. 3, *б* показана темпе-



Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР (*a*), теплопроводности λ (*б*) и предела прочности при изгибе σ_{ИЗГ} (*в*) неорганических материалов: 1 — кварцевой керамики; 2 — Пирокерама 9606; 3 — керамики на основе Al₂O₃

ратурная зависимость величины теплопроводности для кварцевой керамики пористостью 8–10 %, Пирокерама 9606 и беспористой высокоглиноземистой керамики. Тепловые расчеты обтекателей



полуволновой конструкции для ракет земля – воздух, работающих на скоростях 6–12 М показывают, что только оболочки их кварцевой керамики обеспечивают достаточную теплозащиту [8–10].

Среди рассматриваемых материалов кварцевая керамика имеет самые низкие прочностные и упругие характеристики. Однако при нагревании эти свойства во многом выравниваются (рис. 3, в). Увеличение прочности кварцевой керамики с повышением температуры также объясняется релаксацией напряжений при появлении пластической деформации [11]. При длительном (десятки часов) воздействии высоких температур пористая кварцевая керамика начиная с 1100 °С подвергается дополнительному спеканию, затем при температуре выше 1200 °С — кристаллизации.

Однако при одностороннем нагреве конструкционная прочность материала в изделии увеличивается, а температурная область эксплуатации материала повышается до 1700-2000 °С.

Как показали многочисленные исследования в нашей стране и за рубежом, благодаря высокой термостойкости и низкой теплопроводности изделия из кварцевой керамики не теряют свои несущие способности даже при частичной потере толщины оболочки из-за плавления и сублимации материала [12–15]. Решающим фактором в выборе материала для реального обтекателя является стабильность диэлектрической проницаемости при относительно невысоком значении тангенса угла диэлектрических потерь tgб (рис. 4) [6].

Изменение ее для кварцевой керамики, ситалла Пирокерам 9606 и высокоглиноземистой керамики составляет для интервала температур 25-500 °C: 1,0, 2,7 и 4,8 % соответственно; для 25-1000 °C: 3,0, 6,2 и 18,0 % соответственно (см. рис. 4).

В интервале температур до 1200 °С изменение є кварцевой керамики не превышает 4 %, и даже в случае доведения материала до расплава кварцевого стекла ($T = 1800 \div 2000$ °С) є не превышает 4,1 единицы [16]. Низкая теплопроводность кварцевой керамики в условиях односторонних кратковременных режимов нагрева предохраняет прогрев оболочки на большую глубину, и высокая температура локализуется в поверхностном слое толщиной до 0,5 мм, что существенно не ухудшает работоспособность обтекателя с точки зрения радиотехнических характеристик.

Большое значение с точки зрения обеспечения радиотехнических характеристик имеет также *абсолютная величина диэлектрической проницаемости*. У кварцевой керамики она самая низкая (см. рис. 4, *a*), и это не только снижает искажения диаграммы направленности антенны и потери СВЧ на переотражение, но и упрощает технологический процесс механической обработки оболочек, так как требования на допуски по толщине стенки более низкие, чем для других ма-



Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε (*a*) и tgδ (*б*) радиопрозрачных неорганических материалов: 1 — керамики на основе Al₂O₃; 2 — Пирокерама 9606; 3 — кварцевой керамики

териалов [1]. Если для обтекателей из кварцевой керамики с $\varepsilon = 3,3 \div 3,5$ они составляют 0,1 мм, то для обтекателей из ситаллов с $\varepsilon = 6 \div 8$ и алюмооксидной керамики с $\varepsilon = 9 \div 10$ они находятся в пределах 0,01 и 0,001 мм соответственно.

По данным ряда работ [17-21], диэлектрическая проницаемость материала обтекателя в рабочем диапазоне температур не должна изменяться более чем на 10 %, а значения tgб не должны превышать 0,01. Однако в реальных условиях эти требования могут быть сформулированы более жестко.

Большим преимуществом кварцевой керамики является ее технологичность. Для организации производства изделий из нее не требуется дорогостоящее оборудование, сырьем служит широко распространенные на земной поверхности кварцевые материалы — жильный кварц и кварцевые концентраты, стекольные пески. Используются также различные отходы производства кварцевого стекла. Если сравнивать формование изделий из высокоглиноземистой керамики, ситалла и кварцевой керамики, то в первом случае формование осуществляется горячим шликерным литьем с введением более 10 % органической связки, которая затем выжигается с выделением вредных веществ; во втором — формование изделий осуществляется из расплава стекла при высоких температурах в условиях горячего производства; изделия из кварцевой керамики легко Обнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



формуются методом водного шликерного литья в обычных гипсовых формах. Температура обжига изделий из кварцевой керамики 1240-1270 °С, для ее обжига применяют удобные в эксплуатации электрические печи (вместо высокотемпературных газовых для обжига изделий из Al₂O₃ при 1650 °C). В связи с небольшой твердостью изделия из кварцевой керамики сравнительно просты в механической обработке. При этом необходимо отметить, что благодаря небольшим линейным усадкам при обжиге (до 1,5 % кварцевой керамики против 10 % для высокоглиноземистой керамики), а также удобству формования шликерным литьем перед, например, центробежным формованием ситалловых изделий создаются условия для получения изделий из кварцевой керамики с малыми припусками на механическую обработку. Это сушественно упрошает технологию произволства изделий, сокращает трудоемкость, расход сырья и материалов. Разработка специалистами

ОНПП «Технология» технологии получения высококонцентрированных литейных шликеров, а также плотных и прочных отливок [7, 8] позволила освоить выпуск крупногабаритных (до 1,5 м) изделий, что пока не удается сделать из других материалов (рис. 5).

Анализ уровня физико-технических свойств и технологических возможностей этих материалов (табл. 3) показывает, что в мировой практике нет какого-либо единого материала или композиции, способных удовлетворять всему комплексу требований к обтекателям. Данное обстоятельство вынуждает ученых и практиков разграничивать области применения материалов в зависимости от условий создания обтекателей конкретных систем.

Так, кварцевая керамика пористостью 8-10 % широко используется в обтекателях ракетных комплексов С-300 различных модификаций (Россия), Patriot (США) и других систем, эксплуата-



Рис. 5. Принципиальная технологическая схема изготовления обтекателей из кварцевой керамики

Табл	ица	3.	Обобщенн	ые	сравнительные	характеристики	радиопрозрачных,	высокотермостойких
неор	ган	ИЧ	еских матер	ла	ЛОВ			

Материал	Основные достоинства	Недостатки
Кварцевая керамика	Высокая термостойкость материала и устойчивость обтека- теля к термоудару, стабильность диэлектрических характе- ристик в широком интервале температур и частот, хорошие термозащитные характеристики, технологичность производ- ства изделий сложного профиля	Низкая механическая прочность, необходимость влагозащиты и гер- метизации, низкая устойчивость к пылевой и дождевой эрозии
Стеклокристаллические материалы (ситалл, пирокерам)	Отсутствие пористости и высокая стойкость к климатиче- скому воздействию и морской воде	Недостаточные термостойкость и термостабильность диэлектриче- ских свойств
Высокоглиноземистая керамика	Высокая прочность материала и оболочки, устойчивость к дождевой эрозии и воздействию агрессивных сред	Низкая устойчивость к термоудару, высокая температура спекания



ция которых предусматривает использование защитных транспортно-пусковых контейнеров. В то же время вследствие сравнительно низкой механической прочности, возможности поглощать влагу из окружающей среды (рис. 6) и низкой устойчивости к пылевой и дождевой эрозии (рис. 7) применение кварцевой керамики для обтекателей ракет аэродромного и корабельного базирования становится проблематичным [22, 23].

Для данных типов ракет в США широко используются ситаллы и алюмооксидная керамика. В России ракеты аэродромного и корабельного базирования комплектуются преимущественно ситалловыми обтекателями, так как этот класс материалов, имея явные преимущества по целому ряду физико-технических свойств перед алюмооксидной керамикой, является более технологичным по сравнению с ней при изготовлении изделий.



Рис. 6. Зависимость tgб кварцевой керамики от влагопоглощения *W* и пористости, %: *1* — 6,8; *2* — 11,5; *3* — 16,3; *4* — 18,7

Учитывая ценные свойства кварцевой керамики и ситаллов, делали неоднократные попытки объединить их в единый комплекс и создать материал, обладающий одновременно высокими термостойкостью, диэлектрической проницаемостью и прочностью, низкой пористостью, стабильностью диэлектрических и прочностных характеристик в широком диапазоне температур.

Однако анализ результатов исследований по модификации кварцевой керамики оксидами и соединениями с целью получения тех или иных новых свойств материала показывает, что таким путем удается решить лишь те или иные локальные задачи, хотя и они являются важными и результаты истребованы промышленностью (рис. 8). Решить задачу в комплексе, работая в этом направлении, не удалось. С одной стороны, в результате кристаллизации кварцевого стекла не







Рис. 8. Области применения керамических материалов на основе аморфного диоксида кремния

Обнинское научно-производственное предприятие

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



удается спечь материал до нулевой пористости при введении большого количества модифицирующих добавок, а с другой стороны, полученная беспористая кварцевая керамика не может заменить ситалловый обтекатель вследствие сравнительно низких прочности и диэлектрической проницаемости, что вызывает увеличение толщины стенки обтекателя [20] и его массы. Более того, промышленность сориентирована на изготовление средств управления исходя из свойств ситаллов. поэтому простая замена одного материала на другой потребовала бы изменения конструкции ракет и перестройки всей структуры изготовления систем управления ракетой, что чрезвычайно трудно, длительно и дорого. Основные свойства материалов на основе аморфного диоксида кремния пористостью от нуля до 85 % представлены в табл. 4.

Аналогично работам по унификации свойств кварцевой керамики проводились исследования и по улучшению свойств ранее разработанных ситаллов радиотехнического назначения, направленные в первую очередь на повышение их термостойкости, механической прочности и стабилизацию диэлектрических характеристик.

Тщательному анализу подвергнуты причины, препятствующие реализации комплекса ценных свойств ситаллов, а именно: наличие пузырей, раковин, поверхностная и объемная дефектность, структура и фазовый состав, технологические режимы [24–33]. В результате анализа разработаны методы повышения механической прочности, термостойкости и стабилизации диэлектрических характеристик ситаллов.

В работах [34, 35] показано, что технологические приемы при производстве ситаллов (корректировка химического состава исходного стекла, увеличение продолжительности выдержки при температуре кристаллизации материала до 10 раз) позволяют стабилизировать диэлектрические характеристики ситаллов при температурах до 600-700 °C.

Работы, приведенные выше, и целый ряд других работ свидетельствуют о широком поиске путей и средств улучшения свойств ситаллов радиотехнического назначения, однако современных средств кардинального улучшения свойств ситаллов недостаточно. Во многом это связано с технологией получения ситаллов, при ее осуществлении чрезвычайно трудно, а порой невозможно существенно изменить химический состав исходных стекол.

Во-первых, необходимость обеспечения способности состава ситалла к стеклообразованию и требуемых технологических свойств расплава не позволяет получать ситаллы на основе большей части кристаллических фаз, поэтому требуется введение в состав стекла помимо оксидов, соответствующих составу заданной кристаллической фазы, большой группы дополнительных компонентов, что может препятствовать выделению заданной фазы или резко снижать ее содержание.

Во-вторых, ограниченность верхнего предела температуры варки (~1600 °C) не позволяет синтезировать ситаллы на основе тугоплавких фаз и тем самым получать жаростойкие материалы.

Однако при всех видимых недостатках классическая (стекольная) технология получения ситаллов, включающая подготовку шихты заданного химического состава, варку стекла, формование изделий центробежным литьем, прессование или прокатку, отжиг изделий, кристаллизацию изделий и их механическую обработку, была основной как в бывшем СССР, так и за рубежом при изготовлении антенных обтекателей ракет аэродромного и корабельного базирования.

К настоящему времени синтезированы сотни составов ситаллов, однако промышленностью освоена малая доля из них, а для изготовления антенных обтекателей ракет используются единицы. Наиболее перспективны для антенных обтекателей ситаллы в системе SiO₂-Al₂O₃-MqO (Пирокерам 9606 (США), АС-370, АС-023 (Украина)) и в системе SiO₂-Al₂O₃-Li₂O (Пирокерам 9608 (США), АС-418 (Украина)). Ситаллы первой системы не содержат ионов щелочных металлов, что наделяет их малыми диэлектрическими потерями, однако за счет высокого ТКЛР их термостойкость невелика. Ситаллы второй системы имеют худшие значения тангенса угла диэлектрических потерь, но вследствие низких значений ТКЛР их термостойкость выше. Основные кристаллические фазы ситаллов первой группы: кордиерит 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂, рутил TiO₂ и

Таблица 4. Основные свойства керамических радиопрозрачных материалов на основе аморфного диоксида кремния*

Почережани			Ma	рка матери	ала		
Показатели	TCM-109	TCM-107	Ниасит	OTM-920	OTM-921	OTM-607	OTM-605
Плотность, г/см ³	2,10-2,15	2,15–2,18	1,94–2,05	1,70–1,75	1,26–1,33	0,5-0,6	0,3-0,4
Пористость, %	5-10	<0,5	8-10	21-25	40-43	70-80	82-86
Предел прочности при изгибе, МПа	65	55	45	28	20	9	3
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	1,8	1,5	0,7	0,6	0,4	0,1	0,07
ТКЛР, 10 ⁻⁷ град ⁻¹	≤9,5	≤7,5	≤7,5	≤7,5	≤7,5	≤7,5	≤7,5
Диэлектрическая проницаемость, 5,5 3,7 3,5 2,9 2,5 1,5 1,3 f = 1010 ГЦ, 20 °C						1,3	
* Увеличение в интервале 20-1200 °C	ε <3 %; tgδ	<0,005.					



твердый раствор β-кварца. Основные кристаллические фазы ситаллов второй группы: твердый раствор β-сподумена Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂, рутил TiO₂ и твердый раствор β-эвкриптита Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂. Основные физико-технические свойства этих ситаллов по данным отечественных и зарубежных источников приведены в табл. 5.

Значения показателей свойств материалов, принадлежащих одной системе, близки, что свидетельствует об исчерпанных возможностях данных систем. По этой причине в последнее время все большее внимание уделяется керамической технологии синтеза стеклокристаллических материалов. Суть ее заключается в гранулировании расплавленной стекломассы водяной струей, измельчении гранул в порошки, последующем формовании заготовок полусухим прессованием или термопластичным литьем под давлением с использованием связующих (парафинового пластификатора, поливинилового спирта или кремнийорганических связующих) с дальнейшим спеканием и кристаллизацией материала [36–46]. Обобщенные данные о возможностях и преимуществах керамической технологии получения ситаллов по сравнению с классической (стекольной) технологией представлены на рис. 9.

Керамическая технология выгодно отличается от классической, так как обеспечивает получение заготовок с минимальной разнотолщинностью, а конфигурация и форма изделия практически не регламентируются. Важная отличительная черта керамической технологии получения ситаллов — существенное сокращение и упрощение режима термообработки. Это объясняется тем. что развитая поверхность тонких стеклопорошков может успешно выполнять функцию катализатора [36, 39]. Возможность получения пористых и высокопористых ситаллов еще одно из преимуществ керамической технологии. В работах [38, 41] показана возможность получения В-сподуменовой керамики методом термопластичного литья и последующего спекания при 1000-1250 °C заготовок пористостью от 1 до 40 % с пределом прочности при изгибе до 90 МПа.

Таблица 5.	Основные свойства	стеклокристаллических	материалов,	используемых,	для изгото	овления
антенных	обтекателей					

	Значение показателей для материала					
Показатели	Пироксрам	AC-370 (Украина)	Пироксрам 9608 (США)	AC-418 (Украина)		
	2 60	(3 Kpanna)	2.5	25.26		
	2,00	2,0-2,7	2,0	2,3-2,0		
Водопоглощение, %	0	≤0,02	0	≤0,02		
Предел прочности при изгибе (20 °C), МПа	120-260	170-210	110-130	100-145		
Модуль упругости, МПа	12,3	13,2	8,8	9,0		
ТКЛР (20–600 °С), 10 ⁻⁷ град ⁻¹	15–57	20-40	4-20	5-22		
Теплопроводность (20–600 °C), Вт/(м·°C)	3,0-2,2	3,1-2,1	1,8-2,0	1,8-2,0		
Удельная теплоемкость (20-600 °C) кДж/(кг·град)	0,8–1,3	0,9–1,3	1,75–1,2	0,5-1,1		
Диэлектрическая проницаемость (f = 10 ¹⁰ Гц, 20 °C)	5,7	6,7	6,9	7,5		
Тангенс угла диэлектрических потерь (f = 10 ¹⁰ Гц, 20 °C)	0,0002	0,0012	-	0,015		
Термостойкость ΔT , °C	350	400	550	600		



Рис. 9. Возможности и преимущества керамической технологии получения ситаллов по сравнению с классической технологией

Обнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



Керамическая технология получения стеклокристаллических материалов позволяет совмещать процесс спекания материала и кристаллизацию стекла; использовать различные способы формования из дисперсных масс, включая и водное шликерное литье заготовок [46]; дает возможность утилизировать технологические отходы и незаменима при небольших объемах производства, а также при частой и оперативной смене ассортимента продукции.

Широкие перспективы создания стеклокристаллических материалов с качественно новым уровнем показателей свойств открываются с возможностью использования последних достижений современной технологии: армирования матрицы, золь-гель процессов, реакционного формирования фаз и других методов.

В целом анализ состояния разработок в области синтеза стеклокристаллических материалов свидетельствует об интенсивно развивающихся новых методах, новых направлениях в области технологии ситаллов.

Для развития работ по созданию ситалловых обтекателей для ОНПП «Технология» керамический путь синтеза материалов и технологий наиболее выгоден и технологически оправдан, поскольку предприятие имеет более чем 30-летний опыт создания обтекателей из керамических материалов на основе SiO₂ и Al₂O₃. Работы по созданию обтекателей ведутся комплексно — от согласования технического задания на обтекатель до его изготовления, включая электродинамический и теплопрочностные расчеты конструкции, разработку необходимого для этих целей материала и технологии, изготовление опытных образцов и их наземную отработку с дальнейшим серийным производством и поставкой продукции заказчику.

В качестве базового варианта при проведении исследований было использовано стекло литийалюмосиликатного состава, так как ситаллы на его основе имеют удовлетворительные технические характеристики и используются при изготовлении обтекателей для комплектации российской военной техники. В качестве базовой технологии использована технология водного шликерного литья, позволившая получить новый класс стеклокристаллических материалов и высокоплотные крупногабаритные заготовки сложного профиля. что, в свою очередь, при минимальных затратах обеспечивает получение беспористых обтекателей [47-54]. В этой технологии наиболее органично объединены керамическая и стекольная технологии получения стеклокристаллических материалов и изделий, максимально задействован весь комплекс технологического оборудования, используемый для изготовления как кварцевых, так и стеклокристаллических обтекателей, что позволяет изменять производственные мощности при смене номенклатуры изделий (рис. 10). Основные свойства материалов, полученных по кера-



Рис. 10. Технологическая схема изготовления обтекателей из стеклокерамических материалов



мической технологии, представлены в табл. 6, их устойчивость к воздействию эксплуатационных факторов ракет классов воздух – воздух и воздух – поверхность — в табл. 7, устойчивость к воздействию агрессивных сред — в табл. 8–10, результаты высокотемпературного воздействия в табл. 11, 12.

В данной работе не затрагивается вопрос о возможности использования высокотермостойких радиопрозрачных материалов на основе Si₃N₄ для антенных обтекателей. Однако при целом ряде положительных свойств (сохранение прочности при высоких температурах, сравнительно низкая величина диэлектрической проницаемости, технологическая возможность изготовления обтекателей и др.), что позволит существенно увеличить ТТХ ракет, необходимо как минимум решить три главные задачи: существенно уменьшить величину теплопроводности, обеспечить вакуумную плотность и стабильность радиотехнических характеристик в области рабочих температур объектов.

T C C V			
	CTOV BOVODDMMUOCVMV M		
		101600000000000000000000000000000000000	

Почеродоти				Материал			
Показатели	OTM 357	OTM 357-5	OTM 357-10	OTM 357-15	OTM 357-20	ОТМ 357-У	OTM 357-0
Плотность, г/см ³	2,5	2,56	2,61	2,67	2,71	2,5	2,5
Пористость, %	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Предел прочности, МПа:							
при изгибе (20–1150 °C)	100 ± 10	≥137	120±10				
при сжатии	300 ± 30	300 ± 30	300±30	300±30	300±30	_	_
Модуль упругости, 10-4 МПа	5,4	5,5	5,7	5,7	5,6	6,9	7,3
ТКЛР (20–900 °C), 10 ⁻⁷ град ⁻¹	5-13	7–15	8-16	11-21	13–23	6-17	8-17
Теплопроводность (20–700 °C), Вт/(м·°C)	1,6–1,9	1,7–1,9	1,8–2,0	2,1–2,4	2,2–2,5	1,6–2,3	1,8–2,2
Удельная теплоемкость (20–700 °C), кДж/(кг·°C)	0,9–1,2	0,9–1,2	0,9–1,2	0,9–1,2	0,9–1,2	0,8–1,3	3,80–1,27
Ударная вязкость, кДж/м²	2,2–2,5	2,1-3,1	2,0-2,5	2,0-2,4	1,9–2,3	≥2,5	2,2–2,3
Диэлектрическая проницаемость (f = 10 ¹⁰ Гц, 20 °C)	6,9–7,3	7,8–8,1	8,8–9,5	10,2–10,5	11,5–12,5	6,5–7,5	6,5–7,5
Увеличение диэлектрической прони- цаемости ($f = 10^{10}$ Гц, 20–700 °С), %	≤4,5	≤4,5	≤4,0	≤4,0	≤3,0	≤6,0	≤3,0
Тангенс угла диэлектрических потерь (f = 10 ¹⁰ Гц, 20–700 °C)	0,01–0,06	0,013–0,07	0,012–0,075	0,013–0,07	0,013–0,07	0,01–0,06	0,01–0,05
Термостойкость ΔT , °C	1200	1150	1150	1100	1000	—	—
Трибостойкость, балл	1	1		_	_	_	_

Таблица 7. Схема испытания образцов стеклокерамики β-сподуменового состава по условиям воздействия эксплуатационных факторов изделий



Государственный научный центр РФ



Таблица 8. Влияние химической обработки на прочностные и диэлектрические свойства стеклокерамики^{*1}

Реагент	Концентрация, %	Предел прочности при изгибе ^{*3} , МПа	Диэлектрическая проницаемость*3 при $f = 10^{10}$ Гц	tgδ*3 при f = 10 ¹⁰ Гц, 10 ⁴
HCl	18,5	115 / 120	6,95 / 6,94	105 / 110
H ₂ SO ₄	24,9	115 / 115	6,85 / 6,85	105 / 109
HNO ₃	32,0	115 / 108	6,95 / 6,94	105 / 110
H ₃ PO ₄	16,5	115 / 116	6,90 / 6,89	105 / 110
NaOH+Na ₂ CO ₃ *2	4,0 5,3	115 / 109	7,07 / 7,07	110 / 114
KOH+Na ₂ CO ₃ ^{*2}	5,6 5,3	115 / 115	6,93 / 6,92	106 / 105
^{*1} Время кипячени	я 3 ч.			

^{*2}Смесь равных объемов.

*з Числитель — исходная величина, знаменатель — конечная.

Таблица 9. Химическая стойкость стеклокерамики в серной кислоте и гидроксиде натрия по ГОСТ 473.1 и ГОСТ 473.2*

Deenerry	Концентрация,	Химическая стойкость, %					
Реагент	%	кислотостойкость щелочестой					
I	Торошок из ис:	ходного стеклогр	анулята				
H_2SO_4	98	94,23	—				
NaOH	35	_	22,41				
	Порошок	из стеклокерами	КИ				
H_2SO_4	98	94,87	—				
NaOH	35	_	52,36				
	Стеклокер	амика в виде дис	КОВ				
H_2SO_4	98	99,73	—				
NaOH	35	_	90,43				
* Время :	* Время кипячения 1 ч.						

Таблица 10. Химическая стойкость стеклокерамики в условиях длительного воздействия агрессивных сред

h = = = h = H					
Агрессив- ная среда	Концентра- ция, %	Время воз- действия, ч	Потеря массы, %	Химиче- ская стой- кость, %	
HCl	18,5	2650	0,03	99,97	
H_2SO_4	24,9	2650	0,02	99,98	
H ₃ PO ₄	16,5	2650	0,02	99,98	
Керосин	—	2650	0,01	99,99	
Морская	—	5800	0,0	100	
вода					

Таблица 11. Свойства стеклокерамики при температурном «старении» в течение 360 с в условиях одностороннего нагрева со скоростью 100 °С/с (охлаждение инерционное)

Показатели	Исходное значение	Показатели свойств при температуре «старения», °С						
		450	650	850	1000	1050	1100	1200
Плотность, г/см ³	2,49	2,50	2,49	2,49	2,50	2,48	2,49	2,50
Водопоглощение, %	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03
Предел прочности при изгибе, МПа	117	118	122	124	120	121	119	123
Диэлектрическая проницаемость	7,24	7,27	7,27	7,25	7,21	7,24	7,23	7,22

Исходя из тенденции развития авиационной и ракетной техники на ближайшую перспективу, требования к материалам радиопрозрачных обтекателей, безусловно, возрастут и в комплексе достигнут величин, представленных ниже (в диапазоне рабочих температур):

Диапазон рабочих температур, °С.....-60+1500 Длительность воздействия, мин, рабочих

температур, °C:

16

ioninopalyp) of	
300	.20,0
1500	.5,0
Предел прочности при изгибе, МПа	.≥150
ТКЛР, 10 ⁻⁷ град ⁻¹	≤20,0
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	.≤3,0
Изменение ε, %	.≤5,0
tgδ	.≤0,01
Водопоглощение, %	.≤0,1

Органичное соединение свойств целого ряда радиопрозрачных материалов в комплексе будет удовлетворять современным требованиям.

Безусловно, понятно, что реализацию все возрастающих требований к ТТХ конкретных ракетных систем чрезвычайно трудно обеспечить лишь физико-техническими свойствами конкретных материалов. В этом плане существенную помощь следует ожидать от реализации новых конструктивных решений обтекателя, вплоть до согласованных действий с разработчиком систем управления ракетой. Таким образом, в перспективе успешная реализация новых и более трудных задач в области создания радиопрозрачных обтекателей зависит от тесного взаимодействия трех составляющих: технологии, материала и конструкции обтекателя. При этом каждый элемент этой триады способен вносить



свой немалый вклад в решение конечной цели.

В частности, в технологическом аспекте чрезвычайно мало внимания уделялось использованию элементов нанотехнологий, армированию матриц, СВЧ- спеканию и др.

В материаловедческом аспекте следовало бы больше внимания уделить созданию слоистых материалов, материалов с теплоотражающими, вакуум-плотными, эрозионно-стойкими и ударопрочными покрытиями.

В плане конструкции обтекателя наряду с разработкой новых сплавов для переходных отсеков целесообразно рассмотреть возможности исполь-

Библиографический список

1. **Павлов, В. В.** Материалы антенных обтекателей / В. В. Павлов. — М. : ОНТИ, ВИАМ, 1966. — 117 с.

2. Бычко, В. Ф. Сравнительные ТТХ российских ЗРК и ЗРК «Patriot» / В. Ф. Бычко, В. И. Никитин // Бюллетень иностранной научной и технической информации (БИНТИ) «Естественные науки, техника». Серия 1. — 1993. — № 14 (2624). — С. 25.

3. **Соколов, Д.** Противовоздушная слабость Америки / *Д. Соколов, И. Петров* // Коммерсант. — 1997. — № 2. — С. 27-34.

4. **Морозов, В. П.** Энциклопедия современной военной авиации / В. П. Морозов, В. А. Обухович, С. И. Сидоренко [и др.]. — Минск : Харвей, М. : АСТ, 2001. — 720 с.

5. *Широкорад, А. Б.* Энциклопедия отечественного ракетного вооружения / *А. Б. Широкорад.* — М. : АСТ, Минск : Харвей, 2003. — 544 с.

6. Шнейдерман, Я. А. Новые материалы для антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов и ракет / Я. А. Шнейдерман // Зарубежная радиоэлектроника. — 1971. — № 2. — С. 79–113.

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

8. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34-40; Там же. — № 11. — С. 20-27.

9. **Бородай, Ф. Я.** Перспективы разработки и применения керамических материалов на основе кварцевого стекла / Ф. Я. Бородай // Жаропрочные неорганические материалы. — М. : ОНТИ, НИТС, 1977. — Вып. 4. — С. 63–75.

10. **Суздальцев, Е. И.** Свойства кварцевой керамики / Е. И. Суздальцев // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 335.

11. **Подобеда**, **Л. Г.** Высокотемпературная конструкционная радиопрозрачная керамика / *Л. Г. Подобеда*, *А. Г. Ромашин*, *Ф. Я. Бородай* // Жаропрочные неорганические материалы. — М. : ОНТИ, НИТС, 1974. — Вып. 3. — С. 189–199.

12. **Суздальцев, Е. И.** Жаростойкие материалы на основе кварцевой керамики с повышенной эрозионной стойкостью / Е. И. Суздальцев, С. М. Бреховских, В. С. Цыганенко // Авиационная промышленность. — 1981. — № 7. — С. 63, 64.

13. **Фролов, Г. А.** Характерные температуры изменения состояний кварцевой керамики при одностороннем нагреве / Г. А. Фролов, А. А. Король, В. В. Пасич-

зования для этих целей композиционных материалов с нулевым ТКЛР или другие конструктивные решения, исключающие воздействие шпангоута на обтекатель, а также теплозащиту самого антенного блока.

Дальнейшая проработка элементов этой триады в плане вышеперечисленных аспектов способна существенным образом улучшить как качественные, так и экономические показатели кварцевой керамики и стеклокерамики, используемых в настоящее время для обтекателей ракет. Они же способны решить многие проблемы и в плане проработки использования для обтекателей других материалов.

ный [и др.] // Инженерно-физический журнал. — 1986. — Т. 5L, № 6. — С. 932-939.

14. **Фролов, Г. А.** Измерение температурных полей в образцах стеклокерамики при уносе массы с поверхности / Г. А. Фролов, В. В. Пасичный, Е. И. Суздальцев [и др.] // Инженерно-физический журнал. — 1989. — Т. 57, № 2. — С. 313–318.

15. **Пеньков, И. И.** Влияние рецептурных добавок на эрозионную стойкость кварцевой керамики / И. И. Пеньков, М. Ю. Русин, Е. И. Суздальцев // Авиационная промышленность. — 1984. — № 7. — С. 52, 53.

16. **Суздальцев, Е. И.** Закономерности изменения диэлектрических свойств кварцевой керамики / Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Авиационная промышленность. — 1984. — № 9. — С. 54–56.

17. **Каплун, В. А**. Обтекатели антенн СВЧ / В. А. Каплун. — М. : Советское радио, 1974. — 238 с.

18. Шнейдерман, Я. А. Материалы для антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов и ракет / Я. А. Шнейдерман // Зарубежная радиоэлектроника. — 1966. — № 9. — С. 94-120.

19. **Пригода, Б. А.** Обтекатели антенн летательных аппаратов / Б. А. Пригода, В. С. Кокунько. — М. : Машиностроение, 1970. — 287 с.

20. **Бересневич, Л. А.** Получение на основе матрицы кварцевого стекла керамики с повышенной диэлектрической проницаемостью и исследование ее свойств : дис. ... канд. техн. наук / Бересневич Л. А. — М., 1975. — 189 с.

21. Демьянов, В. В. Зависимость РТХ обтекателей от величины є и tgŋ материала полуволновой стенки / В. В. Демьянов, Е. Б. Бриг // Тезисы 3-й Всесоюзной конференции по обтекателям и антенным укрытиям, Харьков. — 1978. — С. 75, 76.

22. **Суздальцев, Е. И.** Влияние технологических факторов на эрозионную стойкость кварцевой керамики / *Е. И. Суздальцев, Ю. П. Семизоров* // Авиационная промышленность.— 1978. — № 6. — С. 75, 76.

23. **Соломин, Н. В.** Диэлектрические свойства кварцевой керамики / Н. В. Соломин, Ф. Я. Бородай, Н. Ю. Комиссарова // Электронная техника. — 1968. — Вып. 3, серия 14. — С. 25–31.

24. **Журьяри, З. Л.** Особенности получения кордиеритовых ситаллов, пригодных для упрочнения / З. Л. *Журьяри, Т. А. Рожкова, В. М. Чебан* [и др.] // Стекло и керамика. — 1991. — № 9. — С. 11, 12.

25. **Дубовик, В. Н.** Дефектность кордиеритовых ситаллов / В. Н. Дубовик, О. А. Непомнящий // Катализи-

Обнинское научно-производственное предприятие

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



рованная кристаллизация стекла : сб. науч. тр. — М. : МПСМ СССР, 1986. — С. 98-102.

26. **Райхель, А. М.** Изменение поверхностной и объемной дефектности сподуменовых ситаллов при повторной термообработке / А. М. Райхель, Л. Г. Ивченко // Катализированная кристаллизация стекла : Сб. науч. тр. — М. : МПСМ СССР, 1986. — С. 102–105.

27. **Райхель, А. М.** Влияние пузырей и раковин на прочность ситаллов / А. М. Райхель, В. Н. Лихтенитейн, О. А. Непомнящий [и др.] // Проблемы прочности. — 1980. — № 2. — С. 104–106.

28. Дубовик, В. Н. Исследование термостойкости ситаллов / В. Н. Дубовик, А. М. Райхель, В. Н. Павлова, Л. Г. Ивченко // Проблемы прочности. — 1981. — № 11. — С. 60-65.

29. **Дубовик, В. Н.** Контактная прочность ситаллов при ударе / В. Н. Дубовик, А. М. Райхель, В. Г. Шведун [и др.] // Проблемы прочности. — 1981. — № 9. — С. 84–86.

30. Дубовик, В. Н. Комбинированное упрочнение поврежденного сподуменового ситалла / В. Н. Дубовик, А. М. Райхель // Проблемы прочности. — 1988. — № 12. — С. 67-70.

31. **Гомон, В. М.** Упрочнение ситаллов / В. М. Гомон, В. Н. Дубовик, А. М. Райхель [и др.] // Стекло и керамика. — 1991. — № 9. — С. 9–11.

32. **Гомон, В. М.** Разработка методов и технологии упрочнения ситалловых изделий конструкционного назначения / В. М. Гомон, В. Н. Дубовик, А. М. Райхель [и др.] // Стекло и керамика. — 1991. — № 9. — С. 13.

33. Дубовик, В. Н. Повышение прочности и удельной ударной вязкости ситаллов методом комбинированного упрочнения / В. Н. Дубовик, А. М. Райхель, О. А. Непомнящий [и др.] // Стекло и керамика. — 1991. — № 9. — С. 14-16.

34. *Дубовик, Т. В.* Диэлектрические свойства сподуменовых ситаллов / *Т. В. Дубовик //* Доклады 2-й Всесоюз. конф. Обнинск, 1971. — С. 27-35.

35. Дубовик, В. Н. Диэлектрические свойства ситаллов при температуре 20–1000 °С на СВЧ / В. Н. Дубовик, Т. В. Дубовик, В. Я. Сущева // Катализированная кристаллизация стекла: сб. науч. тр. — М. : МПСМ СССР, 1986. — С. 75–79.

36. **Филиппович, В. Н.** Поверхностное зарождение кристаллов как катализатор объемной кристаллизации стекла в порошковой технологии ситаллов / В. Н. Филиппович, А. М. Калинина, Д. Д. Дмитриев // Катализированная кристаллизация стекла : сб. науч. тр. — М. : МПСМ СССР, 1986. — С. 29–34.

37. **Бондарева**, **Л. К.** Кристаллизация и спекание порошков стекла в системе Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ / *Л. К. Бондарева, Н. М. Павлушкин, Г. А. Ступина* [и др.] // Неорганические материалы. — 1986. — Т. 22, № 9. — С. 1487–1492.

38. **Бобкова, Н. М.** Ситаллокерамика и ее свойства / Н. М. Бобкова, С. Е. Баранцева, О. С. Залыгина // Стекло и керамика. — 1995. — № 11. — С. 16-18.

39. **Соловьев, В. И.** Роль катализаторов кристаллизации в порошковой технологии ситаллов / В. И. Соловьев // Катализированная кристаллизация стекла : сб. науч. тр. — М. : МПСМ СССР, 1986. — С. 111–113.

40. Соловьев, В. И. Плотноспеченные и пористые стеклокристаллические диэлектрики / В. И. Соловьев,

А. А. Лешина, И. А. Денисюк [и др.] // Стекло и керамика. — 1992. — № 2. — С. 16–18.

41. **Соловьев, В. И.** Перспективы развития порошковой технологии ситаллов / В. И. Соловьев, Е. С. Ахлестин, Э. П. Сысоев, А. А. Тряпкин // Стекло и керамика. — 1992. — № 3. — С. 12–14.

42. Заявка 56-164070 Япония, МКИ С 04 В 35/16. Производство теплостойкой керамики с низким расширением. — 1981.

43. Пат. 4194917 США, МКИ С 04 В 35/18. Обожженная керамика, характеризующаяся высокой плотностью и низким температурным расширением. — 1980.

44. Пат. 163916 ВНР, МКИ С 04 В 33/22. Способ получения термостойких керамических изделий. — 1975.

45. Заявка 56-109870 Япония, МКИ С 04 В 35/18. Спеченный материал с низким коэффициентом линейного термического расширения. — 1981.

46. Пат. 19622522 Германия, МКИ С 03 С 10/12. Способ изготовления формованных изделий из стеклокерамики. — 1998.

47. **Трехсвятский, С. Б.** Новый стеклокристаллический материал / С. Б. Трехсвятский, В. Н. Павлов, В. Г. Стратьев // Новые неорганические материалы. — 1983. — Вып. 1. — С. 181, 182.

48. **Суздальцев Е. И.** Новое направление в области синтеза высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокристаллических материалов / Е. И. Суздальцев // ИФЖ. — 2001. — Т. 74, № 6. — С. 121–130.

49. **Суздальцев, Е. И.** Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10-23.

50. **Суздальцев, Е. И.** Влияние условий термообработки на формирование структуры и свойств стекла и стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 4. — С. 16-25.

51. **Суздальцев, Е. И.** Исследование по получению стеклокерамики β-сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 15-18.

52. Суздальцев, Е. И. Синтез высокотермостойких радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов: дис. ... докт. техн. наук / Суздальцев Е. И. — М., 2002. — 430 с.

53. **Суздальцев, Е. И.** Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. *Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12-18.

54. **Суздальцев, Е. И.** К вопросу устойчивости стеклокерамики литийалюмосиликатного состава к воздействию эксплуатационных факторов летательных аппаратов / Е. И. Суздальцев, А. С. Хамицаев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 10. — С. 16–23.

> Получено 21.08.14 © Е.И.Суздальцев, 2014 г.





Д. т. н. **М. Ю. Русин**, к. х. н. **В. В. Василенко**, к. т. н. **В. Г. Ромашин**, к. ф.-м. н. **П. А. Степанов** (🖂), **И. Г. Атрощенко, О. В. Шуткина**

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

^{УДК 678.067} КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ ОБТЕКАТЕЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Рассмотрен широкий спектр композиционных материалов, разработанных и используемых в ОНПП «Технология» для производства радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов различных типов. На предприятии проводится теоретическая и экспериментальная отработка и определяются оптимальные структуры стенки антенного обтекателя из различных композиционных материалов с учетом комплекса эксплуатационных воздействий на летательные аппараты, обеспечивающих создание широкополосных радиолокационных систем с повышенной конструкционной прочностью не менее чем на 10 %; производится выбор оптимальных технологических способов и схем изготовления сложнопрофильных обтекателей, в том числе на основе многослойных конструкций из термостойких радиопрозрачных композиционных материалов.

Ключевые слова: paduonpospaчные обтекатели, композиционный материал, стеклопластик, неорганическое связующее, трехслойная конструкция.

ВВЕДЕНИЕ

Современные летательные аппараты (ЛА) представляют собой весьма сложный технический комплекс. В настоящее время в мировой практике самолетостроения наблюдается стойкая тенденция к увеличению скоростей и маневренности, базирующаяся на жесткой конкуренции среди производителей самолетной, вертолетной и ракетной техники на общемировом рынке гражданской и военной техники. Это влечет за собой постоянное увеличение требований, предъявляемых к радиопрозрачным элементам конструкции, прежде всего к антенным обтекателям ЛА.

С учетом функционального назначения к радиопрозрачным обтекателям (РПО) предъявляется достаточно большой комплекс постоянно ужесточающихся требований, который, как правило, является сложным в силу действующих противоречий. Например, удовлетворение требований по радиотехническим характеристикам (РТХ), обеспечиваемых определенной толщиной стенки по образующей оболочки обтекателя, соответственно, накладывает некоторые ограничения по прочностным и теплозащитным характеристикам обтекателя и наоборот.

Существующий системный подход к разработке конструкции обтекателя вызывает необходимость решения комплекса вопросов:

- выбора материала оболочки с учетом требуемых РТХ и условий эксплуатации обтекателя;

> ⊠ П. А. Степанов E-mail: pstep@mail.ru

разработки способов обеспечения заданных РТХ;

- выбора материалов деталей узла соединения и разработки его конструкции;

 выбора влагозащитного покрытия в случае использования для оболочки пористой керамики или КМ;

 разработки методики для имитации заданных режимов эксплуатации обтекателя при наземных испытаниях.

Разработка конструкций обтекателей на всех этапах выполняется с учетом высоких требований к уровню и стабильности диэлектрических свойств радиопрозрачных материалов и к конструкции стенки оболочки обтекателей, обеспечивающих минимальное искажение электромагнитного поля в заданном спектре частот и во всех условиях эксплуатации. Учитывая необходимость обеспечения рабочей температурной среды, окружающей радиотехническую аппаратуру в носовом отсеке ЛА, материалы обтекателей должны обладать хорошими теплоизолирующими свойствами, основными из которых являются низкая теплопроводность и относительно высокая теплоемкость. Обтекатели ЛА воздушного базирования подвержены интенсивной пылевой и дождевой эрозии. Это может существенно изменить качество антенных обтекателей за счет изменения толщины, а также вследствие накопления влаги в порах, что ухудшает радиотехнические характеристики. При сверхзвуковых скоростях полета имеют место термоциклические нагрузки, которые в совокупности с указанными выше явлениями снижают надежность агрегата. В связи с этим особое значение приобретают влагозащитные и антиэрозионные покрытия, физикоОбнинское научно-производственное предприятие

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ

> механические свойства которых необходимо подбирать достаточно тщательно путем согласования их диэлектрических характеристик, теплопроводности, термостойкости и температурных коэффициентов линейного расширения.

> При полете ЛА на сверхзвуковых скоростях интенсивно протекает процесс тепловой эрозии обтекателя, вследствие чего изменяются его радиотехнические и теплопрочностные свойства. Поэтому при проектировании обтекателя необходимо учитывать и это явление путем соответствующего выбора материалов и прогнозирования их свойств в соответствии с технологией изготовления и конструктивными параметрами оболочки. Требования к обтекателю варьируются также в зависимости от класса ракеты, для которой применяется обтекатель (земля – воздух, воздух – воздух и др.). Так, если обтекатель применяется для защиты радиолокационной станции (РЛС) ракеты класса земля воздух, то при хранении и эксплуатации он подвергается циклическому воздействию температуры от -60 до +60 °C, нагрузкам при транспортировании и нагрузкам при применении по основному назначению, в то время как обтекатели ракет класса воздух - воздух дополнительно к указанным подвергаются воздействиям при эксплуатации на подвеске носителя — вибродинамическим нагрузкам и циклическому изменению температур при взлете и посадке носителя и при совместном полете. Температура прогрева обтекателей ракет, устанавливаемых на перспективные носители, при совместном полете превышает 250 °С.

> Анализируя весь комплекс требований, предъявляемых к современным антенным обтекателям ракет, и выделяя их противоречивый характер, исследования необходимо проводить индивидуально для каждого конкретного обтекателя в процессе создания его конструкции и технологии изготовления.

> Одной из главных проблем при создании обтекателей является выбор материалов или их разработка под конкретные условия эксплуатации обтекателей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Из всего многообразия конструкционных материалов для изготовления ЛА следует выделить стеклопластики — композиционные материалы (KM) на основе неорганических ориентированных тканевых кварцевых, стеклянных и кремнеземных наполнителей, широко применяемые в конструкциях узлов авиационной и ракетной техники. Для самолетов, ракет и двигателей нового поколения применение стеклопластиков позволяет кардинально снизить массу изделий, а значит, повысить топливную эффективность самолетов и увеличить полезную нагрузку.

Стеклопластики — один из наиболее распространенных композиционных материалов, сочетающих высокую прочность, небольшую плотность, хорошие диэлектрические свойства и приемлемую цену. Использование различных сочетаний армирующих и связующих компонентов позволяет создавать материалы с широким диапазоном регулируемых свойств, что предопределяет большое разнообразие сфер применения стеклопластиков. В частности, стеклопластики широко применяются как в России, так и за рубежом для изготовления РПО и укрытий приемопередающих радиотехнических комплексов для авиакосмической, морской, сухопутной техники гражданского и специального назначения [1-3].

К радиопрозрачным изделиям (РПИ) из стеклопластиков предъявляется комплекс противоречивых требований. РПИ должны обладать в первую очередь заданными радиотехническими характеристиками, от которых зависит дальность действия, точность и надежность работы радиолокационного оборудования и средств связи. Одновременно РПИ должны быть достаточно прочными и надежно защищать находящиеся под ними антенны и радиолокационное оборудование от внешних воздействий (силовых, климатических и др.) на протяжении всего срока эксплуатации.

В настоящее время наибольшее применение при изготовлении РПИ (РПО) нашли эпоксидные, фенольные, кремнийорганические, полиимидные, полиэфирные связующие, в основном разработки ГНЦ РФ ВИАМ [1, 4].

Связующие на основе эпоксидных смол занимают одно из ведущих мест в производстве изделий радиотехнического назначения. Эпоксидные полимеры обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами при нормальных условиях и сохраняют их при повышенной влажности и воздействии других климатических факторов. На сегодняшний день ОНПП «Технология» имеет большой опыт в производстве РПО из композиционных материалов на основе эпоксидных связующих типа ЭДТ-10 (рис. 1) для применения в качестве укрытий и головных обтекателей для ракетных комплексов (прежде всего противокорабельных и морского базирования).

Перспективными радиопрозрачными полимерными КМ являются синтактные пенопласты (СП) и синтактные полимерные КМ, состоящие из тканевых и полых сферических наполнителей в полимерной матрице.

Микросферостеклотекстолиты имеют ряд технологических преимуществ при изготовлении однослойных и многослойных конструкций. Главным преимуществом является возможность их изготовления за одну операцию при низких давлениях в жестких пресс-формах или методами вакуумного и автоклавного формования. При этом обеспечивается точная толщина стенки. Получаемые изделия при малой массе обладают высокими показателями прочности и жесткости, надежны в эксплуатации, обеспечивают высокие диэлектрические характеристики. В ОАО «ОНПП «Технология» были разработаны состав синтактного стеклопрепрега и технология его получения. Полученный матери-





Рис. 1. Макет РПО на основе эпоксидного связующего

ал типа ССПР обладает низкой плотностью (1,0-1,4 г/см³) в сочетании с варьируемыми в широком диапазоне диэлектрическими характеристиками (диэлектрическая проницаемость 1,5-3,0, тангенс угла диэлектрических потерь (100–140)·10⁻⁴).

Такие материалы перспективны при изготовлении крупногабаритных радиопрозрачных (многослойных) конструкций для самолетов наземного и морского базирования, так как позволяют снизить массу, улучшить радиотехнические характеристики и повысить эксплуатационную надежность.

Фенолоформальдегидные (фенолальдегидные, фенольные) смолы применяются для изготовления стеклопластиков радиотехнического назначения типа ФНст.кв благодаря низкой стоимости и удовлетворительным физико-механическим свойствам. Стеклопластики на основе фенолоформальдегидных связующих относятся к термостойким, обладающим высокими прочностными характеристиками и способностью работать длительно при температурах, достигающих 350-400 °C. Однако все возрастающим требованиям к изделиям, в частности к разрабатываемым РПО, работающим в условиях интенсивного нагрева до 800-1000 °С, не удовлетворяют существующие виды термостойких связующих.

В ОАО «ОНПП «Технология» разработан метод повышения термостойкости (сохранения высокого уровня механических характеристик при повышенных температурах) и конструкционной жесткости изделий путем дополнительной пропитки их кремнийорганической смолой с последующей полимеризацией. Способ позволил повысить термостойкость изделий из стеклопластиков, работающих в условиях интенсивного нагрева, с сохранением высоких прочностных свойств и диэлектрических характеристик до 1000 °С (кратковременно) [5].

Для дополнительной пропитки использовали высокотермостойкие кремнийорганические смолы: продукты типа МФСС-8 и типа ТМФТ. Продукт МФСС-8 (метилфенилспиросилоксан) — олигомер с молярной массой 2200 выпускается в виде ацетонового раствора плотностью 0,91-0,97 г/см³, не содержит функциональных групп и отверждается без выделения побочных веществ. Продукт МФСС-8 — типичный представитель полиорганосилоксанов спироциклического строения. Продукт ТМФТ (тетракс (метилфенилсилоксангидрокси) — титан) — полимер крестообразного строения с высокой степенью стойкости к термической и термоокислительной деструкциям.

венное предприятие

Для сохранения высоких показателей физикотехнических свойств и надежности работы элементов теплонагруженных конструкций в процессе эксплуатации необходимо использование КМ, работоспособных в области высоких температур: 600-800 °C длительно, 1200 °C кратковременно. Одним из решений данной проблемы является использование неорганического связующего, например фосфатных связующих. Фосфатные связующие представляют собой водные растворы кислых фосфорнокислых солей. Особое место среди различных фосфатных связующих занимает алюмохромофосфатное. Благодаря высокой температуре плавления фосфатов алюминия на его основе удается получить изделия, пригодные для службы вплоть до температуры окружающей среды около 1500 °С.

В ОНПП «Технология» методами вакуумного и контактного формования производится композиционный материал ХАФСкв на основе неорганического (алюмохромофосфатного) связующего и текстурированного тканевого наполнителя.

Эксперименты показали, что материал на основе кремнеземных или кварцевых тканей и неорганического связующего (фосфатного, хромалюмофосфатного) имеет высокий уровень прочности, повышенную ударную вязкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения, обладают стабильными теплофизическими свойствами при высоких температурах и сохраняет диэлектрические свойства в условиях повышенных температур.

В различных отраслях промышленности, особенно в авиастроении, судостроении, ракетостроении, гражданском строительстве широко применяют конструкции с заполнителями (интегральные конструкции). Они обладают, как правило, высокими параметрами жесткости, удельной прочности, вибростойкости, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, специальными свойствами (радиопрозрачность конструкций из диэлектрических материалов). Несущие слои, подкрепленные заполнителем, воспринимают высокие напряжения сжатия, иногда превышающие предел упругости материала.

В зависимости от условий эксплуатации теплонагруженных конструкций их перспективно выполнять из термостойких композиционных материалов (армированных пластиков), например на основе эпоксидных, полиимидных, кремнийорганических и неорганических связующих. В связи со спецификой области применения в качестве армирующего наполнителя необходимо использовать кварцевую стеклоткань, так как материалы на ее основе наиболее радиопрозрачны и термостойки.

В ходе работ в ОНПП «Технология» было разработано несколько различных видов многослойОбнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



ных конструкций. Первый вариант многослойной конструкции представлял собой опытный образец, обшивки которого были выполнены из композиционного материала, а средний слой — из стеклосотопласта типа ССП (сотовый заполнитель на основе электроизоляционной ткани и бакелитового лака). Вторым вариантом конструкции была модель, обшивки которой были выполнены из композиционного материала, а в качестве среднего слоя использован теплоизоляционный материал на основе кремнеземных, глиноземных или базальтовых волокон марок АТМ или BP-300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И МЕТОДЫ

Как уже отмечалось, эксплуатационная термостойкость фенольных и фенолоформальдегидных (например, типа ФН-А) смол не очень высока, однако они имеют существенное преимущество перед другими термоотверждаемыми связующими — большой коксовый остаток, 50-60 %. Это обеспечивает применение фенольных смол и композиционных материалов на их основе в изделиях, для которых важна устойчивость к абляции. прежде всего в изделиях ракетного назначения. Многообещающим направлением повышения эксплуатационных свойств КМ является модифицирование (импрегнирование) фенолоформальдегидных стеклопластиков кремнийорганическими олигомерами (МФСС-8, ТМФТ). При этом возможно увеличение значения таких физико-технических характеристик, как влагостойкость, ударная вязкость и термостойкость. В данной области в ОНПП «Технология» сделан довольно существенный задел.

На рис. 2 представлена зависимость предела прочности при изгибе от температуры для стеклопластика ФНст.кв без обработки, а также пропитанного МФСС-8 с последующей термообработкой.

Технологическая операция дополнительного импрегнирования олигомером МФСС-8 реализована при разработке ряда изделий в рамках опытно-конструкторских работ, что позволило поднять термостойкость и теплопрочностную устойчивость (сохранение жескости конструкции при повышенных температурах) изделий до требований технического задания.

Результаты исследований показали высокую эксплуатационную надежность в зоне повышен-



Рис. 2. Зависимость предела прочности при изгибе о_{изг} стеклопластика ФНст.кв (1) и стеклопластика ФНст.кв, пропитанного продуктом МФСС-8 с последующей термообработкой при 250 (2) и 320 °С (3), от температуры t

ных температур разработанного в ОНПП «Технология» нового композиционного материала ХАФСкв. Эксперименты показали, что композиционный материал на основе кремнеземных или высокочистых кварцевых тканей и неорганического связующего (фосфатного, хромалюмофосфатного) имеет высокий уровень прочности, повышенную ударную вязкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения, обладает стабильными теплофизическими свойствами при высоких температурах и сохраняет диэлектрические свойства в условиях повышенных температур.

Термостойкость полученных образцов превышала 1200 °С (метод испытания ГОСТ 9.715). При этом изменение диэлектрических характеристик в диапазоне температур 20-800 °С не превысило 5 % при частоте ~10¹⁰ Гц (рис. 3).

После дополнительной пропитки МФСС-8 материал ХАФСкв-2 показал в области температур 20-800 °С более высокие механические характеристики по сравнению с материалом ХАФСкв-1 (рис. 4), что позволяет использовать его в конструкциях, длительно работающих в условиях высоких нагрузок и повышенных температур.

Исследования механических характеристик КМ проводили по ГОСТ 4651 и ГОСТ 4648 на установках типа ИР и LFM-50, модуль упругости рассчитывали по ГОСТ 9550. Диэлектрические свойства КМ исследовали по методике составного резонатора ПМ 596.1549–2002, разработанной в ОНПП «Технология».

Разработанные многослойные композиционные материалы позволяют использовать уникальную возможность — варьировать величину диэлектрической проницаемости среднего слоя в диапазоне от 1,5 до 3,5 (при частоте 10¹⁰ Гц) в зависимости от предназначения конструкции. При этом КМ показывает удовлетворительные прочностные



Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости ε (*a*) и тангенса диэлектрических потерь tgx·10⁴ (б) материалов марки ХАФСкв-1 (■) и ХАФСкв-2 (●) под действием температуры *t*





Рис. 4. Изменение статического модуля упругости *Е* при изгибе материалов марки ХАФСкв-1 (▲) и ХАФСкв-2 (●) под действием температуры *t*

характеристики в области повышенных температур. Полученный многослойный материал обладает также значительно меньшей средней плотностью, чем аналогичный однослойный материал, что в значительной мере позволяет снизить массу конструкции в целом. Кроме того, материал обладает прекрасными теплофизическими свойствами, что делает возможным его использование в теплоизолирующих элементах конструкции. В ходе испытаний, приближенных к условиям эксплуатации изделия, удалось снизить температуру, действующую на функциональный элемент внутри конструкции летательного аппарата до 100 °С при температуре окружающей среды на фронтальной поверхности около 1200 °С. На рис. 5 представлен макет подобного теплозащитного экрана.

Композиционный материал ХАФСкв может использоваться в теплонагруженных изделиях и конструкциях радиотехнического назначения, работающих при температурах от -60 до +800 °С длительно и до 1200 °С кратковременно в авиационной, космической и других областях специального машиностроения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени в России и за рубежом освоено промышленное производство широкого ассортимента термостойких композиционных материалов.

Использование новых конструкционных и функциональных композиционных материалов в узлах авиационной техники вместо металлов позволяет не только на 30–35 % снизить общую массу

Библиографический список

1. **Гуртовник, И. Г.** Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И. Г. Гуртовник, В. И. Соколов, Н. Н. Трофимов [и др.]; под ред. В. И. Соколова. — М. : Мир, 2003. — 368 с.

2. Шаяхметдинов, У. Ш. Композитные материалы на основе нитрида кремния и фосфатных связующих / У. Ш. Шаяхметдинов, И. Г. Гуртовник. — М. : СП «Интермент Инжиниринг», 1999. — 128 с.

3. Справочник по КМ в 2 т. Т. 1 / под ред. Дж. Любина ; пер. с англ. — М. : Машиностроение, 1988. — 467 с.



Рис. 5. Макет трехслойного теплозащитного экрана из неорганического стеклопластика

конструкции, но и существенно повысить надежность эксплуатации по сравнению с материалами на основе эпоксидных связующих. Перспективно применение термостойких термореактивных связующих и материалов на их основе для изготовления узлов трения, требующих смазки, и в качестве высокотемпературной теплоизоляции критически важных элементов аэрокосмической техники.

Не меньшее значение придается разработкам полимерных материалов конструкционного назначения, в том числе для судостроения. В область использования высокотемпературных термореактивных связующих входят системы энергообеспечения подводных и надводных судов, морских энергетических установок и буровых платформ с повышенной надежностью и увеличенным ресурсом работы, создание нового оборудования, судовых пожаробезопасных конструкций для снижения риска возникновения нештатных ситуаций.

В ОНПП «Технология» проводится теоретическая и экспериментальная отработка и определяются оптимальные структуры стенки антенного обтекателя из КМ с учетом комплекса эксплуатационных воздействий на ЛА, обеспечивающих создание широкополосных радиолокационных систем с повышенной конструкционной прочностью не менее чем на 10 %; производится выбор оптимальных технологических способов и схем изготовления сложнопрофильных обтекателей ЛА, в том числе на основе интегральных многослойных конструкций из радиопрозрачных КМ, обеспечивающих снижение разброса основных физико-механических и диэлектрических свойств материала не менее чем на 10 %.

4. Армированные пластики : справ. пособие / под ред. Г. С. Головкина. — М. : МАИ, 1997. — 404 с.

5. **Альперин, В. И.** Конструкционные стеклопластики / В. И. Альперин, Н. В. Корольков, А. В. Мотавкин. — М. : Химия. 1979. — 360 с.■

Получено 03.09.14 © М. Ю. Русин, В. В. Василенко, В. Г. Ромашин, П. А. Степанов, И. Г. Атрощенко, О. В. Шуткина, 2014 г.







Д. А. Рогов 🖾), к. ф.-м. н. П. В. Коваленко

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 531+536]:623.74 ЗАДАЧА МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ КОНСТРУКЦИИ СОЕДИНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ КОРПУСОМ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

Представлен подход решения задачи определения оптимальной конструкции узла соединения керамической оболочки высокоскоростного летательного аппарата с его металлическим корпусом. Даны определения параметрам, оказывающим влияние на несущую способность этого узла. Приведен пример решения задачи поиска оптимума параметров конструкции для трехслойной осесимметричной модели. Ключевые слова: керамическая оболочка, параметр оптимизации, штрафная функция, целе-

вая функция, теплопрочность, конвективный теплообмен, напряжения.

введение

В работе конструктора часто приходится искать компромисс между факторами, оказывающими взаимно обратное влияние на принятие решения. Так, например, изменение какого-нибудь параметра положительно влияет на одни свойства конструкции и одновременно с этим отрицательно на другие. В таких случаях необходимо найти так называемую «золотую середину», или оптимум.

Надежное соединение керамической оболочки обтекателя высокоскоростного летательного аппарата (ЛА) с его металлическим корпусом — сложная конструкторская задача, так как оно должно соответствовать ряду требований. В частности, для конструкций с адгезионным способом соединения керамического и металлического колец недопустим значительный прогрев по всей толщине узла крепления, так как, во-первых, в этом случае опережающее температурное расширение металла приводит к возникновению критических напряжений в керамике, во-вторых, при высоких температурах значительно снижается прочность клея [1].

Решение задачи оптимизации включает в себя следующие этапы: создание математической модели, описывающей суть физического явления; параметризация задачи; выбор целевой функции, зависимой, как правило, от большого числа переменных, нахождение ее минимума в области, принадлежность к которой задается условием



выполнения некоторого количества ограничений — равенств или неравенств. Наличие ограничений существенно увеличивает сложность задачи минимизации, так как в суженном пространстве оптимизируемых параметров экстремум целевой функции необязательно находится в точке с нулевым градиентом и, как правило, оказывается на границе поисковой области.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Теплопрочностная задача

Смоделируем клеевое соединение керамического обтекателя с металлическим шпангоутом в виде трехслойной кольцевой конструкции определенной длины (рис. 1). Наружная поверхность керамической стенки взаимодействует с окружающей средой в виде совместного конвективного и лучистого теплообмена. На внутренней поверхности металлического кольца ограничимся отводом тепла только излучением. Боковые поверхности примем адиабатическими (тепловой поток через поверхность q = 0). Все необхо-



Рис. 1. Модель трехслойной конструкции



димые свойства материалов известны. Сформулируем задачу математически.

При заданных условиях температура в трехслойной стенке будет функцией только одной координаты *r*, дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности для рассматриваемого случая запишется в виде [2]:

$$\frac{dt}{d\tau} = a \left(\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt}{dr} \right),\tag{1}$$

где a — коэффициент температуропроводности, $a = \lambda/c_p$.

В начальный момент времени при т = 0 температура по всей толщине стенки постоянна и равна

$$t(r, 0) = t_0. (2)$$

Граничные условия на наружной ($r = R_{\text{наруж}}$) и внутренней ($r = R_{\text{внутр}} = R_{\text{наруж}} - h_{\text{керам}} - h_{\text{клея}} - h_{\text{металл}}$) поверхностях запишутся [3]:

$$r = R_{\text{hapyx}} : -\lambda \left(\frac{dt}{dr}\right)_{r = R_{\text{hapyx}}} + \varepsilon_{\text{kepam}} \sigma \left(T_{r = R_{\text{hapyx}}}\right)^{4} = \alpha \left(T_{e} - T_{r} = R_{\text{hapyx}}\right); (3)$$
$$r = R_{\text{bhytp}} : -\lambda \left(\frac{dt}{dr}\right)_{r = R_{\text{bhytp}}} = \varepsilon_{\text{metaln}} \sigma \left(T_{r} = R_{\text{bhytp}}\right)^{4}.$$

Таким образом, дифференциальное уравнение (1) совместно с начальными (2) и граничными условиями (3) математически формулируют поставленную задачу, решением которой является функция распределения температуры в стенке

$$t = t (r, \tau). \tag{4}$$

На конечный момент времени теплового нагружения $\tau = \tau_{\kappa}$ из-за изменения температуры по толщине трехслойной стенки, а также вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения материалов (ТКЛР) в керамическом кольце возникнут напряжения, величину которых можно оценить аналитически [4]:

$$\sigma_{\text{kepam}}(r,\tau_{\text{K}}) = \frac{E_{\text{K}} a_{\text{K}}}{1 - \mu_{\text{K}}} [\overline{T}_{\text{K}} - t(r,\tau_{\text{K}})] + E_{\text{K}} (\alpha_{\text{M}} \overline{T}_{\text{M}} - a_{\text{K}} \overline{T}_{\text{K}}) \frac{E_{\text{M}} h_{\text{M}}}{E_{\text{K}} h_{\text{K}} + E_{\text{M}} h_{\text{M}} + \frac{E_{\text{K}} h_{\text{K}} E_{\text{M}} h_{\text{M}} h_{\text{KRER}}}{E_{\text{KRER}} R_{\text{KRER}}^2}, \quad (5)$$

где средние по толщине температуры:

$$\overline{T}_{\kappa} = \frac{1}{h_{\kappa e pam}} \int_{R_{hapym}}^{R_{hapym}} t(r, \tau_{\kappa}) dr \quad \varkappa$$

$$\overline{T}_{M} = \frac{1}{h_{M e rann}} \int_{R_{hapym}}^{R_{hapym}} h_{\kappa e pam} - h_{\kappa nem} t(r, \tau_{\kappa}) dr, \qquad (6)$$

в обозначениях свойств индекс м — для металла, к — для керамики.

Задача оптимизации

Решение задач оптимизации сводится в математическом плане к отысканию точек экстремума функционалов. В наиболее типичных случаях возникает задача минимизации функции f(x) на некотором множестве **G** *n*-мерного пространства векторного аргумента $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$.

Если множество **G** совпадает со всем *n*-мерным пространством, то такую оптимизацию принято называть безусловной. Однако большинство инженерных задач связано с оптимизацией при наличии некоторого количества ограничений на управляемые переменные $x_1, x_2,$..., x_n . Такие ограничения, задаваемые в виде неравенств или равенств, существенно уменьшают размеры области, в которой следует искать оптимум.

В общем виде задача условной оптимизации запишется [5]:

найти минимум функции *f*(*x*):

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \to \min \tag{7}$$

в области

$$x_{i}^{\text{H}} \leq x_{i} \leq x_{i}^{\text{B}}, \quad i = 1, ..., n$$
 (8)
с учетом ограничений

$$\begin{aligned} h_k (x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \quad k = 1, \dots, K, \\ g_j (x_1, x_2, \dots, x_n) &\geq 0, \quad j = 1, \dots, J, \end{aligned}$$

где f(x) называется целевой функцией; x₁, x₂, ..., x_n — независимые (управляемые) переменные; h_k, g_j — зависимые переменные. Заметим, что в любой задаче оптимизации целевая функция должна быть только одна.

Примем в нашем примере в качестве независимых (варьируемых) переменных толщины двух слоев конструкции — керамического ($h_{\text{керам}}$) и металлического ($h_{\text{металл}}$). Значение толщины соединяющего их клеевого слоя зафиксируем и примем равным 0,4 мм. Ограничения множества управляемых параметров $h_{\text{керам}}$ и $h_{\text{металл}}$ зададим в виде

$$T_{\text{клея}} (h_{\text{керам}}, h_{\text{металл}}) \le 300$$
 °С и
 $\sigma_{\text{керам}} (h_{\text{керам}}, h_{\text{металл}}) \le 20$ МПа. (10)

Область изменения зафиксируем отрезками

5 мм
$$\leq h_{\text{керам}} \leq 15$$
 мм и
2 мм $\leq h_{\text{металл}} \leq 10$ мм. (11)

Ограничения (10) выбраны исходя из физических свойств керамики и клея, определяющих предел прочности при растяжении керамики [σ] = 25 МПа с необходимым запасом прочности и верхнюю температурную границу применения клея $T_{\rm max}$ = 330 °C.

Температурное ограничение (10) определится из решения (4) при $r = R_{\text{наруж}} - h_{\text{керам}}$, а $\sigma_{\text{керам}}$ — это максимальное по r напряжение, определяемое (5).

Из всех допустимых (т. е. удовлетворяющих неравенствам (10) и (11)) значений независимых переменных оптимальными с конструкторской Обнинское научно-производственное предприятие

Государственный научный центр РФ

точки зрения будут считаться те, которые обеспечат наименьшую массу всего узла соединения. Таким образом, целевая функция, минимум которой предстоит найти на отрезках (11), определится как

$$M (h_{\text{керам}}, h_{\text{металл}}) =$$

= $V_{\text{керам}} (h_{\text{керам}}) \cdot \rho_{\text{керам}} + V_{\text{металл}} (h_{\text{металл}}) \cdot \rho_{\text{металл}}$, (12)

где V_{керам}, V_{металл} и р_{керам}, р_{металл} — объемы и плотности керамического и металлического колец соответственно.

МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Метод решения физической задачи

Сформулированное уравнение (1) с соответствующими краевыми условиями (начальными и граничными) будем решать численно, т. е. воспользуемся возможностями ЭВМ. Численным решением называется решение, полученное в виде таблицы чисел.

При численном решении дифференциальных уравнений в частных производных наиболее часто применяют конечно-разностные подходы [5]. Их идея для решения краевых задач заключается в том, что вместо производных в дифференциальном уравнении используются их конечноразностные аппроксимации. Этот принцип реализован в применяемом для решения задачи методе конечных элементов (МКЭ). Опишем его основную суть.

Для применения МКЭ твердое тело разбивают на части — конечные элементы, которые, соприкасаясь друг с другом, образуют точки пересечения своих границ — узлы. Конечные элементы наделяются различными свойствами, которые задаются с помошью констант и функций. Состояние тела характеризуется конечным числом независимых параметров, определенных в узлах конечно-элементной сетки [6]. Такие параметры называются степенями свободы. Для тепловой задачи каждый узел і имеет одну степень свободы — температуру Т_i, а каждый элемент е определен вектором узловых температур $\{T\}_e$. Совокупность температур всех узлов модели в некоторый момент времени составит глобальный вектор температур {*T*} и определит распределение температуры в теле, являющееся решением (4):

$$\{T\} = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_n \end{bmatrix},\tag{13}$$

где *n* — общее количество узлов модели.

Решение в промежуточных между узлами элемента точках (*i* и *j*) определяется интерполяцией (линейной или квадратичной), которая выполняется с помощью множества кусочнонепрерывных функций, называемых функциями формы. Для линейной интерполяции двухузлового элемента:

$$T(r) = [N(r)]_e \{T\}_e = [N_1 N_2] \left\{ \begin{array}{c} T_1 \\ T_2 \end{array} \right\},$$

$$N_1 = \frac{r_j - r}{r_j - r_i}, \quad N_1(r_i) = 1, \quad N_1(r_j) = 0,$$

$$N_2 = \frac{r - r_i}{r_j - r_i}, \quad N_2(r_i) = 0, \quad N_2(r_j) = 1,$$

$$N_1(r) + N_2(r) = 1,$$
(14)

[*N*(*r*)]_{*e*} — матрица функций формы элемента.

Далее для каждого элемента составляется уравнение баланса тепловых потоков в матричном виде. Это уравнение эквивалентно (1) и учитывает граничные условия каждого элемента [7]:

$$[C]_{e} \frac{\partial}{\partial r} \{T\}_{e} + [K]_{e} \{T\}_{e} = \{Q\},$$
(15)

$$\{Q\} = \{Q\}_e + \{Q\}_e^q + \{Q\}_e^w + \{Q\}_e^a, \tag{16}$$

где $[C]_e$ — матрица теплоемкости элемента; $\{T\}_e$ вектор узловых температур элемента; $[K]_e$ — матрица теплопроводности элемента; $\{Q\}$ — общая внешняя тепловая нагрузка на элементе, складывающаяся из $\{Q\}_e$ — условных узловых тепловых нагрузок элемента от других элементов и $\{Q\}_e^a$, $\{Q\}_e^w$, $\{Q\}_e^a$ — векторов узловых тепловых нагрузок элемента, эквивалентных соответственно поверхностному тепловому потоку, тепловым потокам от внутренних источников и от конвективной теплопередачи.

Матрицы теплопроводности и теплоемкости определяются из выражений:

$$[K]_e = \int_{L_e} [B]_e^T [D]_e [B]_e dr$$
и
$$[C]_e = \int_{L_e} \rho c[N]_e^T [N]_e dr,$$
(17)

 $[B]_e = \frac{\partial}{\partial \tau} [N]_e$ — матрица производных от линейных функций форм элемента $[N]_e$, $[D]_e$ — матрица теплопроводности.

Разрешающие дифференциальные уравнения для всей модели получаются формированием общих (глобальных) матриц теплопроводности и теплоемкости путем суммирования соответствующих компонентов с одинаковыми индексами всех элементных матриц:

$$[C]\frac{\partial}{\partial \tau}\{T\} + [K]\{T\} = \{Q\}.$$

$$\tag{18}$$

Рассмотрим решение матричного дифференциального уравнения (18) конечно-разностным методом с использованием центральноразностной схемы. Для средней точки интервала времени $\Delta \tau = \tau_{n+1} - \tau_n$ производная от глобального вектора {*T*} приближенно представляется выражением [5]:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\{T\} = \frac{\{T\}_{n+1} - \{T\}_n}{\Delta\tau}.$$
(19)

В той же средней точке временного интервала приближенно вычисляются глобальные векторы узловых температур и тепловых узловых нагрузок:



$$\{T\} = \frac{\{T\}_{n+1} + \{T\}_n}{2} \times \{Q\} = \frac{\{Q\}_{n+1} + \{Q\}_n}{2}.$$
 (20)

Подставив выражения (19) и (20) в дифференциальное уравнение (18), получим рекуррентную формулу, используя которую совместно с начальными условиями, можно определить глобальный вектор температур (13) на каждом временном шаге [6]:

$$([K] + \frac{2}{\Delta \tau} [C]) \{T\}_{n+1} = (\frac{2}{\Delta \tau} [C] - [K]) \{T\}_n + 2\{Q\}.(21)$$

Таким образом, применив линейную аппроксимацию температуры по длине элемента (14) и по времени (19), задачу решения сложных дифференциальных уравнений (18) свели к решению системы линейных алгебраических уравнений (21).

На сегодняшний день существуют программные комплексы инженерного анализа, вычислительные операции в которых основаны на методе конечных элементов. Программа автоматически выполняет разбиение декартового и временного пространств на элементы, составляет глобальную систему уравнений и решает ее. Для решения теплопрочностной задачи оптимизации описанным в данном разделе методом воспользуемся одной из таких программ — Ansys Mechanical v.14.5 (лицензионный договор № 050413-03).

Метод решения задачи оптимизации

Существует множество методов оптимизации различной сложности алгоритмов и эффективности (сходимости) достижения необходимого экстремума. В данной задаче воспользуемся для простоты методом нулевого порядка (именуемым Subproblem Approximation Method — SUBP), который тем не менее весьма эффективен и при недостаточной точности может служить начальным приближением для метода первого порядка [8].

На первом этапе метода SUBP с использованием исходных значений независимых переменных (или заданных пользователем, или выбранных программой случайным образом из области (11)) решается задача оптимизации. Затем зависимые переменные (целевая функция и ограничения) заменяются аппроксимирующими функциями, полученными на основе значений решенной задачи методом наименьших квадратов:

$$\tilde{\mathcal{M}}(h_i) = \mathcal{M}(h_i) + \xi, \ \tilde{T}_{\kappa\pi\pi\pi}(h_i) = T_{\kappa\pi\pi\pi\pi}(h_i) + \xi, \ \tilde{\sigma}(h_i) = \sigma(h_i) + \xi,$$
(22)

где ξ — отклонения от значений функций; $h_i = (h_{\text{керам}}, h_{\text{металл}}).$

Аппроксимирующий многочлен второго порядка с перекрестным перемножением независимых переменных имеет вид (для целевой функции):

$$\tilde{M}(h_i) = m_0 + \sum_{i=1}^2 m_i h_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 m_{ij} h_i h_j,$$
(23)

где m_i и m_{ij} — коэффициенты, подбираемые программой методом наименьших квадратов и уточняемые на каждой итерации.

Теперь задача минимизации ставится следующим образом:

минимизировать функцию

$$\tilde{M} = \tilde{M}(h_i) \tag{24}$$

в области (11) с учетом ограничений

$$\tilde{T}_{\text{клея}}(h_i) \le 300 + \alpha$$
 и $\tilde{\sigma}(h_i) \le 20 + \beta,$ (25)

где α и β — задаваемые пользователем допуски на ограничения.

Решается эта задача методом штрафных функций. Основная идея метода состоит в преобразовании задачи минимизации функции (24) с соответствующими ограничениями (25), наложенными на $h_i = (h_{\text{керам}}, h_{\text{металл}})$, в задачу поиска минимума без ограничений функции

$$\tilde{M} = \tilde{M}(h_i) + P(h_i). \tag{26}$$

Функция $P(h_i)$ является штрафной. Необходимо, чтобы при нарушении ограничений (11) она «штрафовала» функцию \tilde{M} , т. е. увеличивала ее значение. В этом случае минимум функции \tilde{M} будет находиться внутри области ограничений. Функция, удовлетворяющая этому условию, может быть не единственной и в алгоритме имеет вид

$$P(h_i) = p_1 \cdot T(\tilde{T}_{\kappa\pi\pi\pi}(h_i)) + p_2 \cdot \sigma(\tilde{\sigma}(h_i)),$$

$$T(\tilde{T}_{\kappa\pi\pi\pi}(h_i)) = c_1 + \frac{c_2}{\tilde{T}(T_{\kappa\pi\pi\pi}(h_i)) - 300}, \qquad (27)$$

$$\sigma(\tilde{\sigma}(h_i)) = c_3 + \frac{c_4}{\tilde{\sigma}(\sigma(h_i)) - 20},$$
(28)

где p_n и c_n — внутренние константы, подбираемые программой на каждой итерации для лучшей сходимости.

Если h_i принимает допустимые значения, т. е. значения, удовлетворяющие (25), то \tilde{M} принимает значения, которые больше соответствующих значений $\tilde{M}(h_i)$, и разность можно уменьшить за счет того, что p_n могут быть очень малыми. Но если h_i принимает значения, которые хотя и являются допустимыми, но близки к границе области ограничений и по крайней мере одна из функций [$\tilde{T}_{\kappa \pi n \epsilon n}$ (h_i) – 300] или [$\tilde{\sigma}(h_i)$ – 20] близка к нулю, то значения функции $P(h_i)$ и, следовательно, значения функции \tilde{M} станут очень велики. Таким образом, влияние функции состоит в создании «гребня с крутыми краями» вдоль каждой границы области ограничений (рис. 2).

Следовательно, если поиск начнется из допустимой точки и осуществляется поиск минимума функции \tilde{M} без ограничений, то минимум,





Рис. 2. Вид штрафной функции

конечно, будет достигаться внутри допустимой области для задачи с ограничениями. Полагая p_n достаточно малой величиной, для того чтобы влияние $P(h_i)$ было малым в точке минимума, мы можем сделать точку минимума функции \tilde{M} без ограничений совпадающей с точкой минимума задачи с ограничениями.

Заключительным шагом на каждой *j*-й итерации является определение вектора независимых переменных для следующей, (*j* + 1)-й итерации. Итерационная формула, отображающая множество значений вектора *h_i* на себя, имеет вид

$$h_i^{(j+1)} = h_i^{(\text{Hawnyy})} + C \cdot (h_i^{(j)} - h_i^{(\text{Hawnyy})}), \qquad (29)$$

где $h_i^{({\rm наилуч})}$ — вектор независимых переменных, наилучшим образом удовлетворяющий (26); С константа, вычисляемая программой исходя из количества уже просчитанных задач с недопустимым вектором h_i .

Таким образом, на каждой итерации один раз решается задача оптимизации и проверяется соответствие решений (4) и (5) ограничениям (10). Итерационный процесс завершается, и задача считается решенной с заданной пользователем точностью, если выполняются условия сходимости:

$$\begin{split} |M^{j} - M^{j-1}| &\leq \mu , \\ |M^{j} - M^{(\text{Hall}, \text{Tyr})}| &\leq \mu , \\ |h_{i}^{(j)} - h_{i}^{(j-1)}| &\leq \eta , \\ |h_{i}^{(j)} - h_{i}^{(\text{Hall}, \text{Tyr})}| &\leq \eta , \end{split}$$
(30)

где µ и η — заданные пользователем допуски (точность) для целевой функции и независимых переменных.

ПРОГРАММНЫЕ СРЕДСТВА РЕАЛИЗАЦИИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Как уже отмечалось, теплопрочностная задача решается методом конечных элементов средства-

ми программного комплекса Ansys [9], в который встроен модуль оптимизации. Использование этого модуля позволяет определить оптимальную конфигурацию запараметризованной задачи итерационными методами вычисления. Под оптимальной понимается определенная конфигурация задачи (геометрия, применяемые материалы и др.), которая соответствует указанным пользователем требованиям. Требования могут определять минимально (максимально) допустимые величины, характеризующие изделие: массу, плошадь поверхности, объем, напряжения в материалах и тому подобные факторы. Оптимумом решения будет считаться то, которое наилучшим образом удовлетворяет всем требованиям.

Автоматически любой параметр задачи может быть оптимизирован: геометрические размеры, размещение упоров (закреплений), собственные частоты, свойства применяемых материалов и др. Любое свойство, параметр, используемые в расчетах, принимающие то или иное числовое значение, могут быть оптимизированы.

Результат оптимизации можно представить в табличном виде или графически отобразить изменение переменных по итерациям.

Описание файла модели

На основе сформулированной теплопрочностной задачи оптимизации выполняется построение твердотельной модели, ее разбиение на конечные элементы, приложение нагрузок, запуск решения и обработка результатов. Задача имеет свойство осесимметричности, поэтому модель строится по осевому сечению колец (см. рис. 1). Все области модели прямоугольной формы, поэтому легко разбиваются на четырехузловые элементы первого порядка Plane55, которые в своих узлах имеют только одну степень свободы — температуру.

Далее задается постоянной начальная температура всех элементов, прикладывается к верхней границе нестационарная конвективная тепловая нагрузка длительностью 182 с, определяются параметры лучистого теплообмена с наружной и внутренней границ, выполняется расчет, результаты которого сохраняются в отдельный файл.

Следующим этапом является определение напряжений, возникающих из-за разности температур по толщине стенки и ТКЛР материалов. Для этого изменяется тип конечных элементов на Solid42, имеющий прочностные свойства. Из сохраненных результатов теплового расчета к узлам прочностных элементов прикладывается температурная нагрузка и рассчитываются напряжения.

Все вышеописанные действия интерпретируются внутренними командами Ansys [9] и за-



носятся последовательно в командный файл с расширением .lgw. На основе этого файла в процессе оптимизации программой будет создан файл .loop, и все занесенные команды будут многократно повторяться от итерации к итерации.

Введенные значения исходных данных:

Геометрия:	Свойства материалов	3:
R _{наруж} = 89 мм	ρ _{керам} = 2000 кг/м ³	ρ _{металл} = 8100 кг/м ³
h _{керам} = 9,5 мм	$E_{\text{керам}}$ = 41 ГПа	<i>Е</i> _{металл} = 144 ГПа
h _{металл} = 3 мм	$\mu_{\text{керам}} = 0,17$	µ _{металл} = 0,3
h _{клея} = 0,4 мм	λ _{керам} = 0,8 Вт/(м·К)	λ _{металл} = 13,5 Вт/(м·К)
L = 55 мм	<i>с</i> _{керам} = 1100 Дж/(кг·К)	<i>с</i> _{металл} = 500 Дж/(кг⋅К)
	$\alpha_{\text{керам}} = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	α _{металл} = 6·10 ⁻⁶ 1/К
	$\epsilon_{\text{керам}} = 0,5$	ε _{металл} = 0,5

Анализ результатов

После завершения программой процесса оптимизации результаты вычислений на каждой итерации заносятся в файл с расширением .opt. Итогом оптимизации является оптимальный вектор значений независимых переменных h_i , наиболее близко соответствующий минимуму целевой функции M и удовлетворяющий наложенным на него ограничениям. Ход процесса оптимизации виден по ее параметрам, представленным в табличном виде по итерациям:

Итерция	h _{керам} , мм	h _{металл} , ММ	<i>Т</i> _{клея} , °С	σ _{керам} , МПа	М, г
1	9,5	3	354,25	25,944	350,72
2	13,472	5,6575	207,14	10,462	556,18
3	8,8799	7,5389	292,9	17,522	617,3
4	10,376	6,9434	263,64	13,923	597,63
5	11,886	3,988	262,36	13,358	441,41
6	11,108	3,5489	291,42	16,739	405,44
7	11,241	3,1618	296,01	17,137	383,84
8	12,028	2,2535	295,92	16,382	339,47
9	12,093	2,0662	299,56	16,487	329,02
10	12,119	2,0311	299,85	16,463	327,26

Как видно, решение задачи минимизации целевой функции общей массы сходится за 10 итераций, и только первая является недопустимой по ограничениям. Оптимальная конфигурация конструкции клеевого соединения керамической оболочки и металлического шпангоута для заданной тепловой нагрузки будет при толщине керамики 12,119 мм и толщине шпангоута 2,0311 мм. При этом температура клеевого слоя не превысит 300 °C, а максимальные напряжения растяжения в керамике составят 16,463 МПа.

Сходимость переменных задачи к своим оптимальным значениям представлена графически на рис. 3.

На рис. 4 изображен график изменения функции M ($h_{\text{керам}}$, $h_{\text{металл}}$), по линиям контура которого видно, что в заданном интервале изменения



Рис. 3. Сходимость процесса оптимизации: $1 - h_{\text{керам}}$; $2 - h_{\text{металл}}$; $3 - \sigma_{\text{керам}}$; $4 - T_{\text{клея}}$; 5 - масса



Рис. 4. Целевая функция общей массы от толщин керамики и металла

переменных минимум (с учетом ограничений) достигается в окрестности точки оптимума.

Для оптимальных параметров задачи распределение температуры по толщине трехслойной стенки в течение режима т = 182 с изображено на рис. 5.





Рис. 5. Изменение температуры по режиму для оптимальных параметров. Температура: 1 — керамики наружная; 2 — керамики внутренняя; 3 — шпангоута

Библиографический список

1. **Ромашин, А. Г.** Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов [и др.]. — Харьков : ХАИ, 2003. — 239 с.

2. Исаченко, В. П. Теплопередача : учеб. для вузов ; 4-е изд., перераб. и доп. / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. — М. : Энергоиздат, 1981. — 416 с.

3. **Кириллов, П. Л.** Тепломассообмен в ядерных энергетических установках : учебное пособие для вузов по специальности «Атомные электрические станции и установки» ; 2-е изд., перераб. / П. Л. Кириллов, Г. П. Богословская. — М. : Энергоатомиздат, 2008. — 256 с.

4. Липовцев, Ю. В. Расчет и проектирование составных оболочечных конструкций : учеб. пособие / Ю. В. Липовцев, М. Ю. Русин, А. С. Хамицаев. — Обнинск : ОГТУИАТЭ, 2003. — 76 с.

5. **Кузнецов, Г. В.** Разностные методы решения задач теплопроводности : учеб. пособие / *Г. В. Кузнецов, М. А. Шеремет.* — Томск : ТПУ, 2007. — 172 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведен способ подбора оптимальных толщин сопряженных через клеевой слой керамического и металлического колец, имитирующих соединение головного обтекателя со шпангоутом корпуса ЛА. Способ заключается в итерационном приближении решения теплопрочностной задачи к такому, при котором будут выполняться необходимые прочностные и температурные ограничения, а общая масса узла будет минимальной. Удобство способа состоит в том, что и само решение физической задачи, и автоматический процесс оптимизации ее параметров выполняются в одной программной среде.

Результатом решения задачи оптимизации является конфигурация узла с оптимальными геометрическими параметрами, обеспечивающими работоспособность конструкции для заданного теплового режима нагружения.

6. **Бахвалов, Н. С.** Численные методы : учеб. пособие ; 3-е изд., доп. и перераб. / *Н. С. Бахвалов, Н. П. Жидков, Г. М. Кобельков.* — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. — 636 с.

7. **Рейзлин, В. И**. Численные методы оптимизации : учеб. пособие / *В. И. Рейзлин.* — Томск : ТПУ, 2011. — 105 с.

8. **Бруяка, В.А.** Инженерный анализв AnsysWorkbench. Ч. 1. / В. А. Бруяка, В. Г. Фокин, Е. А. Солдусова [и др.]. — Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2010. — 271 с.

9. ANSYShelpdocumentation [ANSYSParametricDesign LanguageGuide] / APDL, v.12.1 — Прил. : Справочник пользователя / © 2013 SASIP, Inc.■

> Получено 01.09.14 © Д. А. Рогов, П. В. Коваленко, 2014 г.







ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия
 ИСМАН РАН, г. Черноголовка, Россия

УДК 666.762.93:66.091

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС

Представлены результаты исследований по разработке горячепрессованного высокотемпературного жаропрочного керамического материала на основе нитрида кремния в системе Si₃N₄-MgO, определены физико-механические характеристики материала в широком температурном диапазоне.

Ключевые слова: композиционные порошковые материалы, керамические материалы, нитрид кремния, горячее прессование, микроструктура, фазовый состав, α- и β-фазы, физикомеханические характеристики, диэлектрические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Эначительный прогресс, достигнутый в повы-Эшении уровня высокотемпературных характеристик нитридкремниевой керамики, главным образом связан с использованием высококачественных ультрадисперсных композиционных порошков (УДКП) состава [Si₃N₄-Y₂O₃(MqO)], получаемых методом плазмохимического синтеза (ПХС), технология которых была разработана в 80-х годах прошлого столетия в ОАО «NEOMAT» (Латвия) по техническому заданию ОНПП «Технология». Особенностью УДКП является равномерное распределение активаторов спекания на молекулярном уровне и формирование уже на стадии синтеза межзеренной фазы в виде сложных тугоплавких высоковязких и высокопрочных оксинитридов кремния и высокотемпературных силикатов, определяющих рост удлиненных зерен и достижение высокой степени кристалличности матрицы и межзеренной фазы. На основе УДКП в ОНПП «Технология» с использованием метода горячего прессования были разработаны высокотемпературные керамические материалы ОТМ-906, ОТМ-914 и ОТМ-917 с прочностью 600-900 МПа и длительной работоспособностью в силовых узлах горячей зоны двигателей при 1300–1500 °C.

Для решения проблемы импортозамещения и снижения стоимости порошков проведены разработки отечественного сырья, обеспечивающие



высокотемпературные свойства керамики на уровне разработанных ранее керамических материалов из УДКП. Альтернативой плазмохимическому способу получения УДКП был выбран хорошо развитый в России метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанный специалистами ИСМАН (г. Черноголовка).

В ОНПП «Технология» в середине 90-х годов прошлого столетия на основе порошков нитрида кремния с содержанием α-фазы более 95 % широкого гранулометрического состава, полученных по технологии СВС, был разработан керамический горячепрессованный материал ОТМ-922 в двух модификациях: ОТМ-922(1) с добавкой оксида иттрия и ОТМ-922(2) с добавкой оксида магния. По комплексу свойств они не уступают горячепрессованным материалам ОТМ-906 и ОТМ-917 на основе УДКП, однако при температурах 500-1000 °C для них характерно катастрофическое падение прочности (155 МПа при 1000 °С), обусловленное размягчением межзеренной фазы, представленной низкотемпературными силикатами. Открытая пористость материала ОТМ-922 0,3-1,8 %, основные поры 6-10 мкм, отдельные достигают размера 20-50 мкм. Микроструктура керамики разнородна по зерновому составу и состоит из зерен различной конфигурации и размеров (до 40 мкм), форма которых наследовалась от исходных порошков [1].

Более поздние исследования (2005-2007 гг.) показали, что применение микронных порошков нитрида кремния, полученных методом CBC, с добавками 3-5 мас. % MgO приводит к повышению однородности структуры в сторону уменьшения Обнинское научно-производственное предприяти

I СХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



размера крупных зерен (не более 2-8 мкм), что обусловило повышение микротвердости с 14600 до 17500 и 22760 МПа в зависимости от ориентации образцов (⊥ и || направлению приложения давления при горячем прессовании). Предел прочности при изгибе этой керамики увеличился при комнатной температуре до 600-750 МПа и до 560 МПа при 1000 °С [2].

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В период 2010-2013 гг. специалистами ИСМАН по техническому заданию ОНПП «Технология» разработана технология синтеза ультрадисперсных высокочистых композиционных порошков одностадийным методом СВС.

Композиционные порошки состава Si₃N₄ – 3-5 мас. % MgO синтезировали одностадийным методом CBC в промышленном реакторе CBC-30 с рабочим объемом 30 л (рис. 1) в условиях минимальных теплопотерь и без использования газифицирующихся добавок. Содержание α -фазы в композициях достигало 90–97 %. Для снижения содержания примесного кислорода в композиционных порошках проводили предварительную классификацию исходного кремния и прокаливание порошков оксида магния.

Следует отметить, что, несмотря на относительно небольшой размер частиц (0,5–2 мкм) полученных композиций, порошки характеризовались невысокой удельной поверхностью (около 3,0 м²/г), что можно объяснить частичным спеканием продуктов синтеза в волне горения и недостаточным измельчением.

Экспериментальные исследования по измельчению продуктов синтеза в шаровых мельницах показали, что с увеличением продолжительности помола происходит существенный рост со-



Рис. 1. Внешний вид СВС-реактора

32

держания примеси железа и материала мелющих тел: измельчение в планетарной мельнице фирмы «Retsch» в стальных стаканах шарами из карбида вольфрама сопровождается увеличением содержания железа и свободного кремния. Требуемый положительный результат был достигнут при использовании струйной мельницы фирмы «Hosokawa Alpine 100AFG», принцип работы которой основан на самоизмельчении материала при взаимодействии встречных пылевых вихревых потоков сжатого воздуха. Процесс самоизмельчения исключает привнесение примесей материала мельницы в измельчаемый продукт, а наличие классификатора позволяет регулировать гранулометрический состав композиционных порошков.

Структура композиционных порошков после обработки в струйной мельнице представлена отдельными зернами равноосной формы размерами 0,5–2,0 мкм (рис. 2). Массовое распределение частиц (рис. 3) показывает, что 97 % из них имеют размер менее 6 мкм, около 30 % — менее 1 мкм. Средний диаметр частиц d_{50} составляет 1,5 мкм, удельная поверхность — 6,0 м²/г.

Как показали исследования, композиционные порошки на основе α-Si₃N₄, полученные методом CBC, по химическому составу близки к УДКП (табл. 1). В то же время УДКП более рентгено-



Рис. 2. Морфология частиц композиционных порошков $\alpha\mbox{-}Si_3N_4\mbox{-}MgO$

Таблица 1. Химический состав и физические свойства композиционных порошков

Покозололи	Метод получения		
Показатели	CBC	ПХС	
Содержание, мас. %:			
магния	2,0-3,0	1,1–2,5	
кремния свободного, не более	0,2	0,4–2,0	
алюминия, не более	0,2	0,1	
железа, не более	0,1	0,1	
кислорода примесного, не более	2,0	2,0–4,5	
альфа-фазы, не менее	90	20–30	
Удельная поверхность, м²/г	6-12	25–37	
Средний размер частиц d_{50} , мкм	0,5-2,0	0,01-0,1	





Рис. 3. Распределение частиц композиционного порошка Si₃N₄-MgO по размерам после его обработки в струйной мельнице (расчет по Фраунгоферу, диапазон 0,20–50,0 мкм, ультразвук: мощность 50 Вт, время 35 с, коэффициент пропускания 84 %) ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы керамики получали традиционным методом горячего прессования на установке ОТГ-35 в графитовых прессформах при 1750-1800 °С и давлении 10-15 МПа в среде азота (рис. 4, а). Параметры процесса прессования подбирали экспериментально, исходя из необходимости получения наибольшей степени уплотнения, завершения α—β-перехода и предотвращения разложения нитрида кремния. В ходе режима горячего прессования контролировали три основных параметра: давление, температуру и перемещение штока (усадку) гидроцилиндра (рис. 4, б).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование микроструктуры проводили ме-

аморфны, содержание альфа-фазы в них составляет не более 20–30 %. В композиционных порошках, полученных методом СВС, размер частиц на порядок выше, а удельная поверхность значительно ниже, чем у УДКП. тодами оптической и сканирующей электронной микроскопии с дополнительным картированием элементов по поверхности образцов (PCMA). Полированные поверхности и сколы образцов изучали с помощью оптического металлографического



Рис. 4. Внешний вид установки горячего прессования (*a*) и типовой режим прессования (*б*). Числа в квадратах — контрольные точки

Обнинское научно-производственное предприятие

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ

> микроскопа Neophot-30, сканирующего электронного микроскопа EVO-40XVR по методике ПМ 596.1412–2006 и ЭДС Roentec Quantax QS1(129 эВ) согласно методике 596.1662–2007. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-6 по ПМ 596.1541–2002 с использованием комплекса программ PDWin (Си K_α-излучение, фильтр Ni).

> Плотность и пористость определяли гидростатическим взвешиванием по ПМ 596.368-2003, предел прочности при 3-точечном изгибе — по методике 596.1552-2003 на стандартных образцах 7×7×70 мм.

> Критический коэффициент интенсивности напряжений при разрушении измеряли методом изгиба образца с надрезом по 3-точечной схеме с использованием универсальной испытательной установки 90104 ДП по ПМ 596.920-2004, испытывали образцы размером 7,5×5×70 мм.

> Микротвердость по Виккерсу и критический коэффициент интенсивности напряжения (методом микроиндентирования) определяли на микротвердомере DuraScan 50 при нагрузке 200 г. Для сравнения проводили измерения на приборе ПМТ-3М по ПМ 596.1553-2000.

> Диэлектрические свойства определяли на приборе по ПМ 596.981-2002.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первые эксперименты по спеканию композиционных порошков состава α-Si₃N₄ – 5 % MgO (CBC) показали, что уплотнение завершается при 1600 °C (рис. 5, *б*), однако этой температуры недостаточно для полного завершения α—β-перехода.

Рентгенофазовым анализом экспериментальных образцов выявлено наличие низкотемпературной фазы α -Si₃N₄, соотношение β/α -фаз от 1,56 до 5,3. С повышением температуры горячего прессования до 1750 °С наблюдается полный переход $\alpha \longrightarrow \beta$ -Si₃N₄, о чем косвенно свидетельствует и уменьшение микротвердости керамики с 27 до 15–17 ГПа, так как известно, что микротвердость β -Si₃N₄ значительно ниже, чем α -Si₃N₄ (значения *HV* для α -Si₃N₄ анизотропны и изменяются от 26 до 35 ГПа [3]).

На образцах разработанного материала поэтапно определяли плотность, пористость, исследовали микроструктуру и фазовый состав, определяли предел прочности при изгибе и коэффициент интенсивности напряжений при 20, 1200 и 1400 °С, микротвердость и диэлектрические характеристики.

На данном этапе работы не удалось получить керамику с нулевой пористостью, открытая пористость сохранилась на уровне 1,3–1,6 %, кажущаяся плотность 3,14–3,15 г/см³.

В образцах, полученных по оптимальному температурному режиму, основная кристаллическая фаза представлена β-Si₃N₄. Использование узкой фракции мелкодисперсного порошка



Рис. 5. Сравнение микроструктуры керамики: *a* — ОТМ-922(2); *б* — ОТМ-929

обеспечило формирование более однородной структуры керамики с меньшим размером зерна (см. рис. 5). Микроструктура керамики состоит из крупных (3–10 мкм) и мелких (0,5–1,5 мкм) зерен призматической формы, которые равномерно распределены между собой. В структуре материала наблюдается формирование зерен удлиненной призматической формы (рис. 6).

Разрушение образца носит смешанный характер. На некоторых отдельных участках наблюдается преимущественно транскристаллитное разрушение, так как зерна максимально плотно контактируют друг с другом, на других — отмечается смешанное, транс- и интеркристаллитное разрушение. По границам зерен наблюдаются мелкие поры размером ≤ 0,5 мкм. РСМА показал, что магний распределяется преимущественно между зернами мелкой фракции (рис. 7).

Для материала ОТМ-929 получены высокие значения предела прочности при изгибе $\sigma_{\rm изг}$ при комнатной температуре: $\sigma_{\rm изг}$ находится в интервале 620–920 (среднее значение 760) МПа, что превышает нижний уровень значений этого показателя разработанных ранее материалов. Оценка параметров распределения Вейбулла методом максимального правдоподобия для выборки из 30 образцов показала, что значения модуля Вейбулла варьируются от 7,6 до 13,3 (среднее значение 10).



Рис. 6. Микроструктура керамики ОТМ-929 (×10000): *a* — ||, *б* — ⊥ направлению приложения давления при горячем прессовании

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c} при комнатной температуре также достигает высоких значений (6,2–9,1 МПа·м^{1/2}, среднее значение 7,3 МПа·м^{1/2}) и хорошо коррелирует с показателями прочности.

При 1200 °С $\sigma_{изг}$ падает до уровня 300-460 (среднее значение 360) МПа, а K_{1c} повышается до 8,1-9,4 (среднее значение 9) МПа·м^{1/2}; при температуре 1400 °С эти значения уменьшаются до 275 МПа и 4,4 МПа·м^{1/2} соответственно. Высокий уровень вязкости разрушения при 1200-1300 °С превышает аналогичные показатели для лучшего высокотемпературного материала ОТМ-914 из УДКП состава [Si₃N₄-Y₂O₃] [4], но уровень высоко-



Рис. 8. Зависимость предела прочности при изгибе о_{изг} горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния от температуры *t* в интервале 20--1500 °C



Обнинское научно-производственное предприятие

Государственный научный центр РФ

Рис. 7. Участок микроструктуры (*a*), в котором сделан анализ РСМА по распределению элементов (б)

температурной прочности уступает показателю материала ОТМ-917 в системе [Si₃N₄-MgO] (рис. 8, 9). Таким образом, для материала ОТМ-929 температуры 1200-1300 °С являются рабочими, а эксплуатация при более высоких температурах возможна, но при меньших нагрузках или кратковременно.

Микротвердость материала находится в интервале 15610–17040 (среднее значение 16320) МПа.

Повышение однородности структуры и уменьшение размера зерен положительным об-



Рис. 9. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния от температуры t в интервале 20–1500 °C
Обнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



разом повлияло на стабилизацию диэлектрических свойств материала до уровня характеристик материала ОТМ-917: диэлектрическая проницаемость є 7,73–7,92 в интервале 20–1200 °C, тангенс угла диэлектрических потерь tg6 · 10⁴ 16–27 при комнатной температуре и 132–150 при повышении температуры до 1200 °C.

Сравнительные характеристики образцов керамических материалов, полученных на основе УДКП (ОТМ-917) и композиционных порошков СВС состава $Si_3N_4 - 5 \%$ MgO (ОТМ-929), представлены в табл. 2. Анализ этой таблицы показывает, что разработанный материал ОТМ-929 обладает совокупностью хороших физико-механических

и стабильных диэлектрических свойств и может быть использован для изготовления ударопрочных и радиопрозрачных изделий конструкционного назначения, а также изделий триботехнического назначения.

Следует отметить, что существует большой потенциал повышения уровня высокотемпературной прочности разработанного материала ОТМ-929, реализация которого возможна при проведении комплексных работ по оптимизации технологии СВС в части минимизации содержания примесей и доработке технологии горячего прессования с целью обеспечения нулевой пористости и 100 %-ной завершенности α→β-перехода.

Таблица 2. Физико-механические характеристики исследуемых образцов керамики

Показатели	OTM-922 (2)	OTM-917	OTM-929
Плотность, г/см ³	3,0-3,20	3,17-3,24	3,10-3,16
Открытая пористость, %	0,5-1,0	0,0	≤1,6
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °C:			
20	470-700	340-830	670-850
1000	-	-	470-510
1200	-	440-740	300-460
1400	-	-	265-285
Критический коэффициент интенсивности напряже- ний, МПа·м ^{1/2} , при температуре, °C:			
20	6,0-7,5	5,5-8,5	6,6-8,0
1200	-	4,5-6,5	8,1-9,4
1400	-	-	4,0-4,8
Микротвердость*, МПа	14000-16000	13800-14100	15640 - 17710 15610 - 17040
ε при 20 °С	7,8–7,9	7,6-7,8	7,7–7,8
tgδ·10⁴ при 20 °С	110-126	≤25	16-27
Рабочая температура, °С	500-800	1200-1300	1200–1300 1400 (кратковременно)
* Определена на приборе ПМТ-3М.			

Библиографический список

1. **Келина, И. Ю.** Горячепрессованная керамика на основе СВС-нитрида кремния / И. Ю. Келина, В. А. Дробинская, Л. А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 9. — С. 20–24.

2. **Чевыкалова, Л. А.** Исследования микронных порошков СВС нитрида кремния в технологии горячего прессования // Сб. тез. докл. XVII междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» / Л. А. Чевыкалова, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова [и др.]. — Обнинск, 2007. — С. 60-62.

3. **Андриевский, Р. А.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе : справ. изд. / Р. А.

Андриевский, И. И. Спивак. — Челябинск : Металлургия. Челябинское отделение, 1989. — 368 с.

4. **Келина, И. Ю.** Горячепрессованные керамические материалы конструкционного назначения / И. Ю. Келина, И. И. Ткачева, А. В. Аракчеев [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 28–30. ■

Получено 01.09.14 © Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, А. В. Аракчеев, В. В. Закоржевский, В. Э. Лорян, 2014 г.





Е. С. Антонова¹, Н. А. Голубева¹, к. т. н. И. Ю. Келина¹ (⊠), к. т. н. Л. А. Плясункова¹, к. т. н. Т. Е. Стахровская², д. т. н. А. С. Нечепуренко²

1 ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия
 2 ОАО «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.852

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ДИСПЕРСНОСТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния фракционного состава и дисперсности исходных шихт на основе отечественных полидисперсных порошков карбида кремния разработки ОАО «УНИХИМ с ОЗ» на физико-механические свойства керамики, полученной методом реакционного спекания.

Ключевые слова: карбид кремния, реакционное спекание, фракционный состав, порошковая смесь, структура, физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

ОНПП «Технология» разработаны керамические материалы ОТМ-923 и ОТМ-927, полученные методом реакционного спекания порошков карбида кремния Запорожского абразивного завода. Материалы отличаются высокой твердостью и пределом прочности при изгибе 150-300 МПа [1]. Технология реакционного спекания позволяет изготавливать изделия с минимальным припуском на механическую обработку, а технологическое оборудование для реализации реакционного спекания менее энергоемко и более доступно по сравнению, например, с горячим прессованием. Процесс реакционного спекания протекает при более низких температурах, что позволяет использовать более дешевые грубодисперсные порошки. Метод имеет широкий выбор способов формования заготовок изделий, а получаемые при этом материалы обладают свойствами, близкими к горячепрессованным. Это обусловливает преимущества производства крупногабаритных изделий и изделий, для которых процессы диффузионного спекания неэффективны.

Решая проблему импортозамещения в рамках Федеральных целевых программ, ОАО «УНИ-ХИМ с ОЗ» разработало карботермическим способом полидисперсные порошки карбида

> ⊠ И. Ю. Келина E-mail: kelina@technologiya.ru

кремния. Порошки отличаются высокой чистотой и с заданным зерновым составом. Нами исследовано влияние фракционного состава и дисперсности исходных шихт на основе порошков карбида кремния отечественного производства на достижение высоких показателей физикомеханических свойств реакционно-связанного карбида кремния.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для получения шихт использовали порошки карбида кремния зеленого марки 63 С зернистостью F 150, F 180, F 220, F 320, F 500, F 1200 и сажи марки П-803 с удельной поверхностью 30000 см²/г. Форма и состояние поверхности частиц порошка SiC несовершенны, частицы имеют обломочную форму (рис. 1), так как их получают дроблением с последующей классификацией. По данным седиментационного анализа зерновой состав порошков SiC полностью соответствует ГОСТ 3647, доля основной фракции составляет более 50 % (табл. 1).

По данным разработчиков порошков, во всех фракциях содержание основной фазы SiC составляет 96,0–96,3 %, а примеси Fe, снижающей высокотемпературную прочность, не более 0,5 % (табл. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения экспериментальных образцов порошки карбида кремния различного зернового состава смешивали с порошком углеродсодержаще-





Рис. 1. Микроструктура порошков SiC составов F 150 (*a*) и F 180 (б)

го компонента в виде сажи в количестве 10 мас. % в изопропиловом спирте. В качестве связующего использовали бакелитовый лак ЛБС в количестве 10 %. Пластины размерами 70×70×10 мм изготавливали методом полусухого прессования в стальных пресс-формах на прессе П-250 под давлением 750 МПа, которое позволяет получать заготовки с наибольшей степенью уплотнения. Далее образцы подвергали пиролизу в среде азота и силицированию парами кремния в вакууме при температуре до 1850 °С в высокотемпературной вакуумной печи VHT 40/22-GR. Анализ фазового состава показал, что все образцы состоят из β- и α-SiC.

На полученных образцах проводили измерения геометрических размеров, массы и кажущейся плотности, оценку физико-механических свойств, исследование микроструктуры и фазового состава.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения седиментационного анализа использовали анализатор размеров частиц ВТ-1500 и лазерный дифракционный анализатор Analysette 22. Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение определяли методом гидростатического взвешивания.

Предел прочности при трехточечном изгибе измеряли на стандартных образцах размерами 7×7×70 мм.



Таблица 1. Зерновой состав порошков карбида кремния

Обозначение	Ориентировочное	Средний размер
зернистости	соответствие	основной фракции
по FEPA	ГОСТ 3647	(более 50 %), мкм
F 150	№ 10	88-133
F 180	Nº 8	58-80
F 220	<u>№</u> 6	51-88
F 320	№ 4	26-44
F 500	M 20	15-22
F 1200	M 5	5-8

Таблица 2. 🕽	(имический состав порошков	карбида
кремния, м	ac. %	

Фракция	SiC	Si	С	Fe	SiO ₂
F 1200	96,0	67,8	28,4	0,48	0,5
F 500	96,0	67,8	28,4	0,4	0,4
F 320	96,1	68,0	28,5	0,36	0,4
F 220	96,1	68,2	28,5	0,35	0,35
F 180	96,3	68,1	28,5	0,35	0,35
F 150	96,3	68,0	28,5	0,34	0,34

Микротвердость по Виккерсу при нагрузке 200 г и критический коэффициент интенсивности напряжения при нагрузке 300 г методом микроиндентирования определяли на микротвердомере DuraScan 50.

Для проведения качественного рентгенофазового анализа (РФА) использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-6,0. Для определения макродефектов поверхности и объема заготовок использовали рентгенодефектоскопический аппарат РАП-150/300, негатоскоп НШ-80.

Микроструктуру образцов материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 40 XVP (Zeiss) и оптического инвертированного микроскопа Axio Observer MAT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований было подготовлено 9 составов (A-L) шихты с учетом зернистости разработанных порошков. При этом ставилась задача получения максимальной плотности упаковки частиц в заготовке. Составы можно разбить на 2 группы. К первой относятся составы A-D, полученные варьированием соотношения парциальных долей фракций при постоянном отношении размеров частиц фракций [2, 3]. Ко второй — составы F-L, полученные варьированием отношения размеров частиц при постоянном соотношении парциальных долей фракций, при котором достигается максимальная плотность заготовок для составов первой группы.

Характеристика составов шихты и результаты определения плотности заготовок после прессования и после силицирования представлены в табл. 3.



Таблица 3. Характеристика составов шихт и результаты определения плотности

		Плоти заготовк пос	ность и, г/см ³ , сле		
COCTAB	зернистость по FEPA	средний размер зерна, мкм	содержа- ние, %	прессо- вания	силици- рования
		Группа	a 1		
A	F 1200	7	50	1,91	3,02
	F 220	65	50		
В	F 1200	7	40	1,96	3,02
	F 220	65	60		
C	F 1200	7	30	2,01	3,05
	F 220	65	70		
D	F 1200	7	37,5	2,05	3,10
	F 220	65	62,5		
		Группа	12		
F	F 1200	7	37,5	2,06	3,11
	F 150	100	62,5		
I	F 1200	7	37,5	1,98	3,03
	F 500	20	62,5		
K	F 1200	7	37,5	1,88	3,04
	F 180	80	62,5		
L	F 1200	7	37,5	1,97	3,02
	F 320	35	62,5		

По экспериментальным данным построена зависимость плотности заготовок из порошков карбида кремния группы 1 для составов A-D (зернистость $d_1 = 65$ мкм и $d_2 = 7$ мкм) от величины отношения объемных долей фракций, при которой можно достичь максимальной плотности упаковки согласно [4] (рис. 2).

Анализ диаграммы (рис. 2, *a*) показывает, что наибольшая плотность упаковки частиц карбида кремния достигается в заготовках образцов состава D с бинарной смесью порошков SiC зернистостью 65 мкм и мелкодисперсной фракции зернистостью 7 мкм. Максимум наблюдается при парциальном отношении объемных долей $V_2/V_1 = 0,6$ ($V_1 = 0,625, V_2 = 0,375$). Из аналогичной зависимости, приведенной на рис. 2, б, для образцов после силицирования наибольшее значение плотности также получено для образца состава D, что соответствует максимальной плотности упаковки частиц в прессованной заготовке и далее подтверждается сравнением структуры полученных образцов.

По данным СЭМ микроструктура заготовки состава D после полимеризации фенолоформальдегидного полимера однородная, зерна разных фракций равномерно распределены в объеме заготовки (рис. 3, *a*), после силицирования — микроструктура плотная, границы зерен не определяются (рис. 3, *б*).

В работах [3, 4] авторами показано, что на получение высокой плотности упаковки частиц в заготовке из порошков различной зернисто-



Рис. 2. Влияние соотношения объемных долей V_2/V_1 фракций бинарной смеси порошков SiC составов A-D на изменение плотности ρ образцов после прессования (*a*) и после силицирования (*б*)



Рис. 3. Микроструктура образца состава D после прессования и полимеризации (*a*) и после силицирования (б)

Обнинское научно-производственное предприяти

технология



сти и формы существенное влияние оказывает не только соотношение объемных долей частиц фракций, входящих в состав шихты, но и соотношение размеров частиц и их форма. Исходя из этого, построена зависимость плотности заготовок состава D и F-L группы 2 составов от величины соотношения приведенных размеров фракций этих порошков при $V_2/V_1 = 3,75: 6,25 =$ = 0,6 (рис. 4).

Наибольшая плотность упаковки частиц прессованной заготовки и заготовки после силицирования наблюдается (см. рис. 4) при соотношении d_1/d_2 , равном 14. Она соответствует составу F с бинарной смесью порошков карбида кремния зернистостью 100 и 7 мкм. Образцы состава D при соотношении d_1/d_2 , равном 9, и в этом случае имеют высокое значение плотности — 3,1 г/см³.

По измеренным показателям физикомеханических свойств (табл. 4) построены зависимости изменения $\sigma_{\rm изг}$, HV и K_{1c} от величины отношения парциальных долей фракций при $d_1 = 65$ и $d_2 = 7$ мкм и от величины отношения приведенных размеров фракций этих порошков при $V_2/V_1 = 0,375 : 0,625 = 0,6$ (рис. 5, 6). Скорость распространения ультразвуковых колебаний для образцов всех составов более 11000 м/с.

Анализ рис. 5, *а* и 6, *а* показывает, что с увеличением доли мелкозернистой фракции наблюдается увеличение $\sigma_{изг}$ до 380 МПа и уменьше-

Таблица 4. Физико-механические свойства экспериментальных образцов состава A-L

Состав	Плотность заготовки после сили- цирования (средняя), г/см ³	Критический коэффициент интенсивности напряжения K _{1c} , МПа·м ^{1/2}	Предел прочности при изгибе _{σизг} , МПа	Микро- твердость <i>HV</i> , ГПа
A	3,02	3,9	334	24,33
В	3,02	3,6	337	25,41
C	3,05	4,7	293	25,86
D	3,10	4,6	330	25,29
F	3,11	4,5	308	24,58
I	3,03	4,6	380	24,57
K	3,04	3,8	297	24,19
L	3,02	4,9	271	25,64



Рис. 4. Влияние соотношения размеров *d*₁/*d*₂ частиц фракций бинарной смеси порошков SiC составов D, F–L на изменение плотности ρ образцов после прессования (*a*) и силицирования (*б*)

ние *HV* с 26 (состав С) до 24 ГПа (состав А), рис. 5, *б*. Значения *K*_{1*c*} (рис. 5, *в* и 6, *в*) варьируются от 3,6 (состав В) до 4,9 МПа·м^{1/2} (состав L).

Оптимальными с точки зрения полученных свойств являются составы D, F и I, содержащие фракции с размерами зерен 65 и 7 мкм, 100 и 7 мкм и 20 и 7 мкм, что хорошо согласуется с микроструктурой образцов этих составов, которая представлена на рис. 7. Равномерная и однородная по размеру и форме зерен микроструктура образца состава I, содержащая фракции с размером зерен 20 и 7 мкм, обеспечивает максимальное значение $\sigma_{изг} = 380$ МПа при сохранении K_{1c} на уровне 4,6 МПа·м^{1/2}. Дальнейшее увеличение размера зерен в образцах составов D и F ведет к



Рис. 5. Влияние соотношения парциальных долей фракций зерен V₂/V₁ бинарной смеси порошков SiC составов A–D на изменение механических свойств: предела прочности при статическом изгибе (*a*), микротвердости основной фазы (б), критического коэффициента интенсивности напряжения (в)



Рис. 6. Влияние соотношения размеров частиц фракций бинарной смеси порошков SiC составов D, F–L на изменение механических свойств: предела прочности при статическом изгибе (*a*), микротвердости основной фазы (*б*), критического коэффициента интенсивности напряжения (*в*)



Рис. 7. Микроструктура образцов составов I (*a*); D (б) и F (в)

понижению $\sigma_{\text{изг}}$ до 330 и 308 МПа соответственно при сохранении K_{1c} на уровне 4,6-4,5 МПа·м^{1/2}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований определены двухфракционные составы (D, I, F) при отношении объемных долей фракций V₂/V₁ в интервале 0,3:0,7-0,4:0,6 и размеров зерен фракций порошков d₁/d₂, равных 9, 3 и 14. Из шихт экспериментальных составов методом полусухого прессования заготовок с последующим реакционным спеканием была

Библиографический список

1. **Келина, И. Ю.** Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и B₄C / И. Ю. Келина, Н. А. Голубева, В. В. Ленский [и др.] // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. — М. : НТЦ «Информтехника», 2012. — Вып. 1 (164) - 2 (165). — С. 59-69.

2. **Кинджери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кинджери ; пер. с англ. — М. : Стройиздат, 1967.

3. Дыбань, Ю. П. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния / Ю. П. Дыбань, З. В. Сичкарь, получена керамика со следующими максимальными характеристиками: кажущаяся плотность 3,11 г/см³, предел прочности при статическом изгибе 380 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений 4,9 МПа·м^{1/2}, микротвердость основной фазы 26 ГПа. Достигнутый уровень свойств на экспериментальных образцах превосходит характеристики разработанного ранее материала ОТМ-923 на основе запорожских порошков и свидетельствует о возможности создания новых материалов с более высокими показателями физико-механических свойств.

Л.А. Шипилова // Порошковая металлургия. — 1982. — № 6. — С. 48-55.

4. **Майстренко, А. Л.** Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния / А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач // Сверхтвердые материалы. — 2009. — № 1.

Получено 09.09.14 © Е.С.Антонова, Н.А.Голубева, И.Ю.Келина, Л.А.Плясункова, Т.Е.Стахровская, А.С.Нечепуренко, 2014 г.



Государственный научный центр РФ





Н. А. Голубева, к. т. н. Л. А. Плясункова, к. т. н. И. Ю. Келина (⊠), Е. С. Антонова, А. А. Журавлев

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

удк 666.762.852.046.4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА БОРА

Приведены результаты исследования влияния состава исходных порошков на физико-механические свойства реакционно-связанного карбида бора и процесса формирования структуры нового материала в системе B-Si-C методом растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, зернистость, фракция, пиролиз, силицирование, микроструктура, физико-механические свойства.

введение

Керамика на основе карбида бора и компози-ции на ее основе отличаются высокой твердостью, химической инертностью, прочностью при высоких температурах, полупроводниковыми характеристиками, способностью поглощать тепловые нейтроны. Это обусловило ее широкое применение в процессах механической обработки, радиоэлектронной, атомной и других отраслях промышленности. Плотные материалы на основе карбида бора В₄С получают в основном методом высокотемпературного горячего прессования и спеканием при 2000-2200 °С. Это связано с наличием в этом соединении сильных ковалентных связей. В меньшей степени исследованы процессы получения материалов на основе карбида бора методом силицирования, например таких перспективных систем, как B₄C-SiC-C и B₄C-C.

Главная проблема при разработке конструкционных и других материалов на основе указанных составов — необходимость учитывать многообразие сложных физико-химических процессов, протекающих при термообработке и силицировании заготовок в интервале температур 1400-2200 °C. Основные из них, по мнению авторов [1-3], следующие:

- химическое взаимодействие B₄C с расплавом кремния с образованием карбида кремния SiC, а также других соединений в системе B-Si-C;

 – прямое образование SiC при наличии в исходном составе углерода;

– образование твердых растворов в системе B_4C -SiC;

– формирование эвтектики в системе B₄C–SiC;

 плавление эвтектики при температуре выше 2070 °C;

> ⊠ И. Ю. Келина E-mail: kelina@technologiya.ru

 дополнительное фазообразование при остывании термического оборудования после завершения температурного режима силицирования.

Формирование многих фаз происходит с увеличением мольного объема конечных продуктов реакции по сравнению с этим показателем исходных компонентов, что приводит к возникновению внутренних напряжений в силицируемых заготовках вплоть до нарушения их целостности.

В ходе исследований было обнаружено, что при охлаждении во время режима реакционного связывания B₄C и Si дают усадку с разной скоростью. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) B₄C составляет 5,6·10⁻⁶ K⁻¹, Si 4·10⁻⁶ K⁻¹, поэтому Si испытывает большие напряжения, что обусловливает высокую плотность дислокаций [1]. Следовательно, для разработки конструкционных материалов в системах B₄C-SiC-C и B₄C-C по технологии реакционного связывания необходимо замедление или ликвидация указанных выше процессов.

В патенте [4] предложен особый прием для подавления или замедления реакции взаимодействия B₄C с расплавом Si: предварительное насыщение металлического кремния соединениями бора. При этом парциальное равновесие между расплавом Si, B₄C и SiC достигается насыщением расплава кремния бором в количестве 8 ат. %.

Анализ современной информации, представленной на различных международных научнопрактических конференциях и на сайтах в сети Интернет, показывает, что в настоящее время в России разработку реакционно-связанных материалов на основе В₄С ведут несколько российских фирм. Среди них можно выделить ОАО ЦНИИМ (С.-Петербург) [5], ООО ВИРИАЛ (С.-Петербург) [6] и ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР» (г. Хотьково Московской обл.) [7], материалы которых обладают высокими физико-механическими свойствами и успешно апробированы в различных бронеконструкциях (табл. 1).



Таблица 1. Физико-механические характеристики отечественных керамических материалов на основе реакционно-связанного В₄С

	Материал				
Показатели	RSBC (OAO ЦНИИМ)	реакционно- спеченный карбид бора* (ООО ВИРИАЛ)	смесевая карбидная керамика (ОАО НПП «АРМОКОМ- ЦЕНТР»)		
Плотность, г/см ³	2,70–2,75	2,63	2,70		
Пористость, %	>0,5	-	-		
Предел прочности при изгибе, МПа	320-380	250-300	280-380		
Модуль Юнга, ГПа	350-400	400-410	380-400		
Твердость по Виккерсу, ГПа	27–28	30-35	25–28		
Вязкость разруше- ния, МПа·м ^{1/2}	3,5–4,0	2,1–2,5	2,5		
* ТУ 3988-034-2304	2805–2013.				

За рубежом керамические материалы на основе реакционно-связанного В₄С достаточно широко изучены и широко используются большинством фирм (Ceradyne, Inc., MCT, Saint-Gobain, ETEC, Advanced Ceramics и др. [8]) как альтернатива применению карбидкремниевой керамики для изготовления более легких и эффективных средств бронезащиты личного состава и транспортной техники.

Более ранние попытки авторов разработать надежный броневой материал на основе В₄С методом реакционного спекания не дали положительных результатов. Данную работу проводили с целью получения керамики с мелкозернистой структурой в системе B-Si-C с улучшенными физико-механическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки карбида бора и кремния различного зернового состава разработки ОАО «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) и сажу техническую с удельной поверхностью S_{уд} = 30000 см²/г. Зерновой состав порошков представлен в табл. 2.

Анализ исходных порошков карбида бора показал высокое содержание основной фазы B₄C (96–96,8 %) и наличие примесей Fe в количестве 0,3 % и B₂O₃ в количестве 0,26 %, что соответствует ГОСТ 26327.

Таблица 2. Характеристики порошков карбидов бора и кремния производства ОАО «УНИХИМ с ОЗ»

Порошок	Фракция	Удельная поверхность, м²/г	Основная фракция (>50 %), мкм
B ₄ C	6 Y -13	11500	2-5
	F 220	1200	60-80
	F 240	1400	50-60
	F 320	1500	40-50
SiC	F 1200	7200	3–5

Для замедления или ликвидации вышеуказанных процессов температура силицирования была снижена до 1550 °С, скорость остывания в интервале температур от 1550 до 1350 °С — до 20 °С/ч.

венное предприятие

Порошки карбида бора, карбида кремния и сажи смешивали жидкофазным способом. С использованием в качестве связующего 10 мас. % олигомера фенолформальдегидного полимера методом полусухого прессования под давлением 700-750 МПа получали пластины размерами 70×70×10 мм. Силицирование проводили в графитовой оснастке в вакууме при 1550 °C с использованием кремния полупроводниковой чистоты. Избыток кремния в реакционной системе обеспечил возможность протекания химических реакций и заполнения остаточной пористости в образцах металлическим кремнием. Из пластин вырезали образцы, которые использовали при определении плотности, пористости, исследовании микроструктуры и фазового состава, измерении предела прочности при изгибе, микротвердости, скорости распространения ультразвука и других показателей.

Плотность и пористость определяли методом гидростатического взвешивания, для определения предела прочности при 3-точечном изгибе использовали стандартные образцы размерами 7×7×70 мм. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c} и микротвердость основной фазы по шкале Виккерса измеряли методом индентирования при нагрузке 200 г на приборе «DuraScan 50». Исследования микроструктуры проводили на полированной поверхности образцов с помощью оптического инвертированного микроскопа «Axio Observer MAT». Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-6 (Си K_{α} -излучение, фильтр Ni).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микроскопические исследования порошков карбида бора показали, что зерна В₄С имеют вытянутую игольчатую форму (рис. 1).

Из опытных партий порошков было подготовлено 9 составов, содержащих для получения



Рис. 1. Макроструктура порошка B₄C фракции F 220

Обнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



максимальной плотности упаковки 70 % крупной (F 220, F 240 и F 320) и 20–30 % тонкой (6У-13) фракций В₄С и 10 % добавок SiC или C. Образцы разделены на три группы (табл. 3). Для образцов группы II (составы 4–6) характерна высокая плотность упаковки частиц (1,59–1,68 г/см³), при этом максимальное значение достигается при введении 10 % SiC (образец 6). Следует отметить, что в группах I и III максимальные значения плотности также были достигнуты в образцах с добавкой 10 % SiC.

Таблица	3.	Состав	шихты	экспериментальных
образцо	ви	і плотно	сть сыр	ца

			-					
	Содержание, мас. %							
	B	4C		SiC	С	сырца,		
F 220	F 240	F 320	6У-13	F 1500	сажа	г/см ³		
		Г	руппа I					
70	-	-	30	-	-	1,49		
70	-	-	20	-	10	1,43		
70	-	-	20	10	-	1,53		
		Гр	уппа II	I				
-	70	-	30	-	-	1,63		
-	70	-	20	-	10	1,59		
-	70	-	20	10	-	1,68		
		Гр	уппа II	I				
-	-	70	30	-	-	1,55		
-	-	70	20	-	10	1,50		
-	-	70	20	10	-	1,58		
	F 220 70 70 70 - - - - - -	Co B. F 220 F 240 70 - <td><u>Содержая</u> <u>B4C</u> <u>F 220</u> <u>F 240</u> <u>F 320</u> <u>F 220</u> <u>F 240</u> <u>F 320</u> <u>F 270</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u></td> <td>Содержание, ма В4С F 220 F 240 F 320 6У-13 Группа I 70 – – 30 70 – – 20 70 – – 20 Группа I – 70 – 30 – 70 – 30 – 70 – 20 Группа II – 70 – 20 Группа II – 70 – 30 – 70 – 20 Сруппа II – 70 – 20 Группа II – 70 – 30 – 70 – 20 Срупа II – 70 – 30 – 70 – 20 Срупа II – 70 – 70 Срупа II – 70 Срупа II –</td> <td>Содержание, мас. % B4C SiC F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 F 270 - - 30 - 70 - - 30 - 70 - - 20 10 Fyrma II - 70 - 20 - 70 - - 20 - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - - 70 - 20 - - - - - 70 - 20 10 - - - - - - - - - -</td> <td>Содержание, мас. % B4C SiC C F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 270 - - 30 - - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 30 - - 70 - 30 - - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 30 - - - 70 30 -</td>	<u>Содержая</u> <u>B4C</u> <u>F 220</u> <u>F 240</u> <u>F 320</u> <u>F 220</u> <u>F 240</u> <u>F 320</u> <u>F 270</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>-</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u> <u>70</u>	Содержание, ма В4С F 220 F 240 F 320 6У-13 Группа I 70 – – 30 70 – – 20 70 – – 20 Группа I – 70 – 30 – 70 – 30 – 70 – 20 Группа II – 70 – 20 Группа II – 70 – 30 – 70 – 20 Сруппа II – 70 – 20 Группа II – 70 – 30 – 70 – 20 Срупа II – 70 – 30 – 70 – 20 Срупа II – 70 – 70 Срупа II –	Содержание, мас. % B4C SiC F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 F 270 - - 30 - 70 - - 30 - 70 - - 20 10 Fyrma II - 70 - 20 - 70 - - 20 - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - 70 - 20 - - - - 70 - 20 - - - - - 70 - 20 10 - - - - - - - - - -	Содержание, мас. % B4C SiC C F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 220 F 240 F 320 6У-13 F 1500 сажа F 270 - - 30 - - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 30 - - 70 - 30 - - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 - 20 10 - 70 30 - - - 70 30 -		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макроструктурный анализ показал, что на многих образцах в месте контакта заготовок с расплавом кремния образуется дефектный слой толщиной до 1 мм (рис. 2), микроструктура которого состоит из зерен призматической и неопределенной морфологии размерами 4–50 мкм, а также межзеренной фазы (светлая область) (рис. 3). По данным РФА дефектный слой состоит из основной фазы Si_{куб}, β-SiC и следов B₁₂(C,Si,B)₃ (твердый раствор карбида кремния в карбиде бора). При анализе физико-механических свойств образцов установлено, что для всех со-



Рис. 2. Граница дефектной области образца реакционносвязанного B₄C

ставов значения пористости находятся на одном уровне и не превышают 0,4 % (табл. 4). Максимальные значения плотности 2,65–2,70 г/см³ достигнуты в образцах, содержащих сажу.

Образцы группы III отличаются максимальными значениями прочности. Наибольшие значения K_{1c} достигнуты в образцах группы I. Следует отметить, что максимальными значениями прочности (образец состава 7, $\sigma_{\rm H3r}$ 350 МПа) и вязкости разрушения (образец состава 1, K_{1c} 4,5 МПа·м^{1/2}) характеризовались образцы, содержащие только фракции

chopo		иссле	дусты	r oopa.	цов	
Состав	Плот- ность, г/см ³	Пори- стость, %	Предел прочно- сти при изгибе, МПа	Микро- твер- дость, ГПа	Скорость УЗК, м/с	Вязкость разру- шения, МПа·м ^{1/2}
			Группа	I		
1	2,50–2,55	0,4	230	31	11800	4,5
2	2,65-2,70	0,3	220	33	12100	4,3
3	2,55–2,60	0,3	220	34	11700	4,0
			Группа	II		
4	2,55–2,60	0,3	330	28	12280	4,0
5	2,65-2,70	0,3	330	28	12400	4,1
6	2,55–2,60	0,3	340	27	12120	3,9
			Группа І	II		
7	2,55–2,60	0,3	350	24	12230	3,7
8	2,65-2,70	0,3	340	21	12168	3,5
9	2,55–2,60	0,3	340	23	11910	3,4

Габлица	4.	Физико-механические	свойства	И
корост	ьУЗ	ЗК исследуемых образц	ОВ	

В₄С. При этом уменьшение размера зерна до 40–50 мкм (фракция F 320) приводит к увеличению прочности, а увеличение — до 60–80 мкм (фракция F 220) в сочетании с тонкой фракцией 6У-13 обеспечивает увеличение вязкости разрушения.

Наибольшей микротвердостью обладают образцы группы I, изготовленные из крупнозернистых порошков B₄C. При этом введение 10 % сажи увеличивает *HV* до 33 ГПа (образец состава 2), а введение 10 % SiC — до 34 ГПа (образец состава 3). Скорость УЗК для образцов всех составов находится в пределах 11700-12400 м/с.



Рис. 3. Микроструктура дефектного слоя образца реакционно-связанного B₄C



Исследование микроструктуры и фазового состава проводили на образцах группы II, для которых в комплексе характерны высокие значения всех исследуемых показателей: прочности, микротвердости и вязкости разрушения.

По данным РФА образцы группы II состоят из карбида кремния β-SiC (основная фаза), сложных соединений B₁₂(C,Si,B)₃ и B_{12,97}C_{2,88}Si_{0,35}, ромбоэдрического карбида бора структуры B₁₃C и B₁₀C, небольшого количества кремния Si_{куб}.

Исследования полированной поверхности образцов методами оптической микроскопии показали, что микроструктура образована четырьмя фазами. При исследовании в оптическом микроскопе на поверхности шлифа различались по цвету (рис. 4): фаза белого цвета, которая не имеет явно выраженной морфологии (свободный кремний Si); фаза серого цвета — зерна различной морфологии (призматической, неопределенной, агломераты) с хорошо сформированными гранями (карбид кремния SiC); фаза темно-серого цвета в виде включений в зерна серого цвета или в виде отдельных зерен (карбид бора B₄C) и фаза черного цвета (вырывы, образовавшиеся в процессе подготовки шлифа и поры). Во всех образцах подсчитано объемное содержание фаз, различающихся по цветовым характеристикам (табл. 5).

Как показали исследования, в образцах составов 4-6 при силицировании не наблюдается существенного роста зерна первичного карбида бора, однако выявлено присутствие особо крупных зерен (до 100 мкм) вытянутой формы.

В образце состава 4 из чистого карбида бора наблюдается слабое сцепление частиц и отсутствие тонкой фракции В₄С (см. рис. 4). Наличие в образцах составов 4–6 большого количества β-SiC и сложных соединений В₁₂(C,Si,B)₃, В_{12,97}С_{2,88}Si_{0,35} подтверждает, что тонкий порошок В₄С вступает в реакцию с кремнием с образованием вторичного SiC и сложных соединений в системе Si-B-C, которые образуются на поверхности крупных зерен исходного карбида бора (более светлый ободок по поверхности зерна), что хорошо коррелирует с ранее опубликованными данными [9].

Следует отметить, что реакция B₄C с Si с образованием твердых растворов и карбида кремния происходит с уменьшением объема. Это приводит к тому, что межзеренное пространство слабо заполняется вторичным SiC, а в некоторых случаях происходит образование межзеренной и внутризеренной пористости.

При введении 10 % С в исходную заготовку получается материал с более плотной взаимосвязанной структурой (образец состава 5, рис. 5). Известно, что прямое образование карбида кремния из С и Si идет с увеличением объема в 2,3 раза и приводит к более полному заполнению поровых каналов и образованию взаимосвязанной структуры [4]. Образец состава 5 (см. табл.

Nº 10 2014



Рис. 4. Микроструктура образца состава 4

Таблица 5. Содержание фаз по цветовым характеристикам в образцах группы I

	Содержание фаз, об. %						
Образец состава	белой	серой	темно- серой	черной	мелкие частицы в фазе белого цвета		
4	17	60	22	≤1	-		
5	9	52	27	≤1	11		
6	20	50	29	≤1	-		

5) имеет наименьшее объемное содержание свободного кремния (фаза белого цвета).

В образце состава 6 с 10 % SiC наблюдается образование вторичного карбида кремния как на крупных зернах B₄C (светлый ободок на зернах карбида бора), так и на мелких зернах SiC (скопление светло-серых зерен между крупными зернами). Это приводит к возникновению объемной структуры (рис. 6). Большое содержание свободного кремния (см. табл. 5) свидетельствует о том, что для образования объемного каркаса из вторичного SiC недостаточно углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем варьирования содержания различных фракций карбида бора, добавок углерода и карбида кремния методом реакционно-связывания получены керамические материалы на основе карбида бора, плотность которых находится в интервале 2,55–2,7 г/см³. Оптимальными микро-



Рис. 5. Микроструктура образца состава 5





Рис. 6. Микроструктура образца состава 6

структурой и механическими свойствами (о_{изг} = = 330-340 МПа, *HV* = 27-28 ГПа) обладают составы, содержащие 70 % фракции F 240.

Библиографический список

1. *Aghajanian, M. K.* A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / *M. K. Aghajanian, B. N. Morgan, J. R. Singh* [et al.]; ed. by J. W. McCauley, A. Crouson // Ceramic Armor Materials by Design, Ceramic Transaction. — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.

2. *Гнесин, Г. Г.* Карбидокремниевые материалы / *Г. Г. Гнесин.* — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

3. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая. — М. : Металлургия, 1985. — 224 с.

4. **Пат. 6.862.970 США.** Метод создания брони из В₄С. — 2005.

5. **Перевислов, С. Н.** Керамические бронематериалы на основе карбида кремния и карбида бора / С. Н. Перевислов, А. В. Маев, Д. А. Трубин [и др.] // Тез. докл. XII научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», 18–19 октября 2012 г. — М., 2012. — С. 35–38.

6. **Овсиенко, А. И.** Сравнение структуры и свойств карбида бора, производимого в ООО «Вириал» / А. И. Овсиенко, Я. Г. Дятлова, И. Н. Манина [и др.] // Тез. докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф., 2013. — С. 225–226. Установлено, что при силицировании карбида бора формируется объемная структура материала, состоящая из первичного карбида бора и карбида кремния, вторичного карбида кремния, сложных соединений в системе Si-B-C, а также примеси свободного кремния. При этом вторичный карбид кремния образуется на зернах как первичного карбида кремния, так и первичного карбида бора, создавая тем самым прочную взаимосвязанную структуру.

Показано, что наличие в составе керамики карбида кремния, твердых растворов карбида кремния в карбиде бора и металлического кремния свидетельствует о формировании микроструктуры по механизму образования вторичного карбида кремния при прямом взаимодействии углерода с кремнием и карбида бора с кремнием.

7. Пат. 2440956 RU. Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В., Гавриков И. С., Быков В. А.; заявитель и патентообладатель ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР». — № 2010133558/03 ; заявл. 10.08.10; опубл. 27.01.12.

8. **Келина, И. Ю.** Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и B₄C // Вопросы оборонной техники: науч.-техн. сб. — Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении / И. Ю. Келина, Н. А. Голубева, В. В. Ленский [и др.]. — М. : НТЦ «Информтехника», 2012. — Вып. 1 (164) – 2 (165). — С. 59–69.

9. Shmuel, H. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbite with molten silicon / H. Shmuel, W. Amir, P. D. Moshe, F. Nahum // J. of the Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1007–1014.■

Получено 24.09.14 © Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Е. С. Антонова, А. А. Журавлев, 2014 г.





Е. А. Кораблёва 🖾, М. А. Майзик, Н. Н. Саванина

ТЕХНОЛОГИЯ́ Г

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.5:621.3.035.4

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследована зависимость влияния высокоэффективного помола на получение плотных твердых электролитов в виде пленки из химически осажденных порошков диоксида циркония на примере системы ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃. Изменения в морфологии и гранулометрическом составе частиц ZrO₂, происходящие при помоле, оказывают влияние на свойства спеченной керамики. При спекании происходит наследование структуры порошка. Уменьшение степени агломерации при помоле химически осажденных порошков в бисерной мельнице (до 2 мкм) дает возможность получать при спекании более плотную наноструктуру (до 50 нм) по сравнению со структурой образцов из порошков после помола в шаровой мельнице. Определены оптимальные свойства исходных порошков для получения качественных плотных пленок толщиной до 170 мкм методом литья на движущуюся подложку.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, твердые электролиты, пленочное литье, нанокристаллические порошки диоксида циркония, гранулометрический состав порошков, наноструктура, помол в шаровой и бисерной мельницах.

введение

В настоящее время переход от невозобновляемых источников энергии к возобновляемым — задача государственного значения. Перспективными источниками энергии с высоким КПД (до 70 %), обладающим высокой экологичностью, бесшумностью и длительностью непрерывной работы (до десятков лет) являются энергоустановки, основанные на прямом преобразовании химической энергии топлива в электрическую на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Твердые электролиты для ТОТЭ изготавливаются из керамических материалов из диоксида циркония.

В Японии, Германии, Австралии разработка энергетических установок на основе ТОТЭ достигла этапа коммерциализации [1, 2]. В России создание и внедрение ТОТЭ сдерживается высокой стоимостью изготовления опытных энергетических установок, что, в частности, обусловлено применением технологий, не обеспечивающих высокий выход годных твердых электролитов и электрохимических элементов на их основе.

Решение проблемы возможно при использовании новых технологий формования, позволяющих получать серийно твердые электролиты в виде пленочных структур толщиной 100-200 мкм. Уменьшая толщину и получая плотную структуру проводящей керамики, можно улучшить проводящие свойства твердых электролитов и снизить температуру эксплуатации ТОТЭ с 950-1000 до 850-700 °C. Снижение температуры эксплуатации ТОТЭ на 100-150 °C обеспечивает существен-

> ⊠ E. A. Кораблёва E-mail: elena_1@nightmail.ru

ное увеличение ресурса работы энергоустановок вследствие уменьшения деградации керамических и металлических деталей установок.

Изготовление пленки методом литья представляет собой процесс подачи шликера через щель, заданную металлическим ракелем, на подложку, движущуюся с контролируемой скоростью. Основными компонентами шликера являются керамический порошок и органическая временная технологическая связка (ВТС). ВТС для пленочного литья многокомпонентная, каждый компонент выполняет свою функцию:

 связующее поддерживает уровень прочности при формовании;

 – диспергатор является пространственным барьером между частицами и растворителями;

 пластификатор обеспечивает реологические свойства шликера и придает пластичность отлитой керамике;

- растворитель служит основой ВТС;

 поверхностно-активное вещество увеличивает смачиваемость керамического порошка посредством снижения поверхностного натяжения.

Толщина и качество пленки зависят от многих факторов: свойств исходного порошка и состава шликера, скорости подачи движущейся подложки, скорости подачи воздуха и отвода газов удаляемых растворителей при последующей сушке, а также от температуры сушки. Состав шликера должен обеспечивать достаточный уровень пластичности «сырой» пленки, чтобы в процессе совмещения ее в стек давлением устранить возможные отклонения толщины. Если разнотолщинность пленки составляет хотя бы 1 мкм, то разница стека в 100 слоев по толщине может достичь 100 мкм. Неоднородность по толщине компенсируется локальной деформацией плаОбнинское научно-производственное предприятие

Гехнология

Государственный научный центр РФ



стичной «сырой» пленки в процессе прессования стека электрохимических элементов [3].

В технологии пленочного литья первостепенными являются свойства исходного порошка. Количество временной связки зависит от свойств порошка: формы и размера частиц, величины удельной поверхности. Малые размеры частиц и высокая удельная поверхность требуют введения большего количества ВТС. Но с увеличением содержания BTC возрастает пористость пленки после окончательного спекания. Если частицы порошка имеют большой размер и небольшую удельную поверхность, то требуется меньшее количество связующего, но при этом трудно получить электролит с высокой плотностью после окончательного спекания. Важное значение в этом процессе имеет однородность исходного порошка по размеру и форме частиц. Именно однородность размеров частиц порошка обеспечивает получение качественной «сырой» пленки после формования и спекание ее после обжига до минимальной пористости [4].

Цель данного исследования состоит в том, чтобы определить оптимальные свойства исходного порошка диоксида циркония, необходимые для получения качественной «сырой» пленки заданной толщины и высокой плотной структуры твердого электролита ТОТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного использовали порошок состава ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃, полученный методом химического осаждения из растворов солей. Известно, что спеченная керамика этого состава представлена в основном кубической кристаллической фазой, основной характеристикой которой является высокая ионная проводимость, но при этом керамика в кубической фазе плохо спекается до плотного состояния. Порошок после термообработки для перевода осажденных гидроксидов циркония и иттрия в твердый раствор оксидов имел удельную поверхность S_{уд} = 3 м²/г и был сильно агломерирован (55–170 мкм).

Химически осажденный исходный порошок требуется измельчить, чтобы разрушить агломераты, получающиеся при осаждении. Исходный порошок подвергали помолу в шаровой и бисерной мельницах. Помол в бисерной мельнице DISPERMAT CN 10F2 фирмы «VMA-Getzmann» проводили бисером из диоксида циркония диаметром 1,5 мм с добавлением дистиллированной воды. После помола в бисерной мельнице порошок подвергали сушке в распылительной сушилке B290 фирмы «Buchi». Помол в шаровой мельнице проводили при соотношении мелющие тела : : материал 3 : 1. В табл. 1 представлены данные о времени помола исследуемых порошков.

После помола были определены следующие свойства порошков:

Таблица 1. Время помола порошков

Экспериментальная партия	Мельница	Время помола, ч
1	До помола	0
2	Шаровая	12
3	»	24
4	Бисерная	0,5
5	»	1
6	»	2

– пикнометрическая плотность на гелиевом пикнометре AccuPyk II 1340;

 удельная площадь поверхности методом БЭТ на установке TISTAR3020;

– гранулометрический состав частицагломератов лазерно-дифракционным методом с помощью прибора ANALYSETTE 22 Microtec plus;

 предельный размер кристаллитов рентгеновским способом на дифрактометре ДРОН-6.

Свойства порошков приведены в табл. 2.

Морфологию частиц определяли на электронном микроскопе EVO-40 фирмы «Carl Zeiss» (Германия), результаты исследований показаны на рис. 1.

Из каждой партии полученного порошка на планетарном миксере Kurabo KK-2000 фирмы «Mazerustar» (Япония) были приготовлены партии шликера для литья пленки. Состав шликера: соотношение твердой фазы и ВТС для всех порошков подбирали так, чтобы вязкость и литейная способность были одинаковы. Время перемешивания при приготовлении всех партий было также одинаковое и составляло 0,5 ч. Состав шликера экспериментальных партий представлен в табл. 3.

Пленки из приготовленных шликеров отливали по одному режиму: скорость подачи подложки 0,4 м/мин, расстояние между ракелем и подложкой 0,6 мм. Из полученных керамических пленок изготовили образцы-диски диаметром 60 мм и толщиной 170 мкм, спеченные при 1600 °C с выдержкой 1 ч. Методом гидростатического взвешивания определены кажущаяся плотность и открытая пористость образцов.

Таблица	2.	Свойства	химически	осажденных	по-
рошков	дo	и после г	томола		

Покозололи	Экспериментальная партия							
Показатели	1	2	3	4	5	6		
Пикнометриче- ская плотность, г/см ³	5,89	5,99	6,02	6,01	6,0	6,01		
Удельная поверхность, м²/г	3,0–3,7	4–5	5-6	7–8	7–8	8–10		
Предельный размер кристал- литов в области когерентного рассеяния, нм	38	34	28	22	23	17		
Размер агломе- ратов, мкм	40–45	0,2–23,4	0,2–15,7	0,2–2,1	0,1–5,6	0,1–12,3		



Рис. 1. Морфология порошка до помола (*a*), после помола в шаровой мельнице 12 (*б*) и 24 ч (*в*), в бисерной мельнице 0,5 ч (*г*), 1 ч (*д*) и 2 ч (*е*)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных результатов определения основных свойств порошков после помола (см. табл. 2) показал, что наиболее эффективным способом уменьшения степени агломерации порошков является помол в бисерной мельнице в течение 0,5 ч. Более длительный помол приводит к обратному процессу — слипанию частиц и повторному образованию агломератов. Помол в течение 0,4 ч не уменьшал исходные агломераты.

Гранулометрический состав механоактивированных помолом порошков был измерен лазернодифракционным методом. Результаты измерения представлены на рис. 2 и 3.

Полученные значения структурных параметров показывают, что в образце из порошка (рис. 4, *a*) без помола наблюдается монолитное спекание больших кластеров частиц с большим количеством пор. В образцах из порошков (рис. 4, *б*, *в*) после помола в шаровой мельнице количество пор уменьшается, морфология изменяется. Зерна становятся четко ограненные, но при этом присутствуют крупные агломераты размером до 20



Рис. 2. Распределение агломератов порошков ZrO₂ – 8 мол. % Y₂O₃ по размерам после помола в шаровой мельнице

Таблица 3. Состав шликера экспериментальных партий, мас. %

Vormour	Экспериментальная партия						
компонент	1	2	3	4	5	6	
Керамический поро- шок ZrO ₂ + 8 мол. % Y ₂ O ₃	70,5	68,2	68	65	64	63,0	
Этиловый спирт — растворитель	7,2	8,0	8,0	8,7	8,5	8,3	
Трихлорэтилен — растворитель	15,89	17,39	17,59	19,89	21,09	22,89	
Поливинилбутираль — связующее	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	
Дибутилфталат — пластификатор	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	
Синтамид — ПАВ	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
Рыбий жир — диспергатор	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	



Рис. 3. Распределение агломератов механоактивированных порошков $ZrO_2 - 8$ мол. % Y_2O_3 по размерам после помола в бисерной мельнице



Рис. 4. Микроструктура образцов пленок, спеченных из порошков без помола (*a*), молотых в шаровой мельнице 12 (б), 24 ч (в), в бисерной мельнице 0,5 (*c*), 1 (*d*) и 2 ч (*e*)

мкм, образованные частицами ограненной формы, по границам которых располагаются поры.

Помол в бисерной мельнице также приводит к изменению морфологии. Количество пор значительно уменьшается, наблюдается кристаллитое строение зерен, размер кристаллитов ~50 нм. Помол в течение 0,5 ч дает более равномерную структуру по размерам частиц. Увеличение времени помола до 2 ч приводит к слипанию частиц, после спекания появляются более крупные зерна (рис. 4, *д*, *е*).

Результаты определения кажущейся плотности и открытой пористости спеченных образцов представлены в табл. 4.

Образцы из порошка после помола в бисерной мельнице спечены до нулевой открытой пористости и кажущейся плотности до 5,89 г/см³ (образцы партии 4). Изменение граненой формы частиц (шаровой помол) на округлую при бисерном помоле можно объяснить проведением сушки порошка в распылительной сушилке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость влияния высокоэффективного помола на получение плотных твердых электролитов в виде пленки из химически осажденных порошков диоксида циркония на примере системы ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃. Изменения в морфологии и гранулометрическом составе частиц ZrO₂,

Библиографический список

1. *Schiel, J.* SOFC industry and technology in Germany and Europe / *J. Schiel //* program and abstract International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Application, may 20–23, 2012. — P. 16. 2. *Fujishiro, Y.* Development of the advanced ceramic reactor / *Y.*

Fujishiro, M. Awano, K. Hamamoto [et al.] // Tam жe. — P. 18. 3. *Mistler, R. E.* Tape casting theory and practice / *R. E. Mistler, E. R. Twiname.* — Westerville : Amer. Ceram. Soc., 2000. — P. 7–15, 72–77.

Таблица 4. Свойства спеченных образцов

паблица ч. своиства спеченных образцов								
Покозолоти	Экспериментальная партия							
Показатели	1	2	3	4	5	6		
Кажущаяся плотность, г/м³	5,38	5,5	5,70	5,89	5,75	5,78		
Открытая пористость, %	6,8	4,6	0,7	0	0	0		

происходящие при помоле, оказывают влияние на свойства спеченной керамики. При спекании происходит наследование структуры порошка. Уменьшение степени агломерации при помоле химически осажденных порошков в бисерной мельнице (до 2 мкм) дает возможность получать при спекании более плотную наноструктуру (до 50 нм) по сравнению со структурой образцов из порошков после помола в шаровой мельнице. Выявлено, что помол в шаровой мельнице не может окончательно разбить агломераты частиц, образующиеся при осаждении и последующей термообработке.

Определены оптимальные свойства исходных порошков для получения качественных плотных пленок толщиной до 170 мкм методом литья на движущуюся подложку. Порошок должен характеризоваться пикнометрической плотностью более 5,98 г/см³, удельной поверхностью 7–10 м²/г, сферической формой частиц, кристаллитным строением и размером кристаллитов не более 30 нм, содержанием агломератов размером до 2 мкм не менее 90 %.

4. **Кораблёва, Е. А.** Создание ионопроводящей керамики на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов / *Е. А. Кораблева, М. Ю. Русин, Н. Н. Саванина //* Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 9. — С. 26–31.

> Получено 09.09.14 © Е.А.Кораблёва, М.А.Майзик, Н.Н.Саванина, 2014 г.



Р. А. Миронов (⊠), к. ф.-м. н. М. О. Забежайлов, к. ф.-м. н. С. П. Бородай ТЕХНОЛОГИЯ ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.11:66.085

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

По результатам измерения коэффициентов полного отражения от слоев различных толщин определены оптические параметры (показатели поглощения и рассеяния) алюмооксидной керамики в диапазоне длин волн 1–20 мкм. На основе полученных данных определена спектральная излучательная способность слоев материала произвольной толщины. По литературным данным о температурной зависимости показателя поглощения сапфира смоделирована температурная зависимость спектральной и интегральной излучательной способности алюмооксидной керамики. Полученные данные могут быть использованы в теплофизических расчетах.

Ключевые слова: частично прозрачная керамика, излучательная способность, алюмооксидная керамика, перенос тепла излучением.

ВВЕДЕНИЕ

лагодаря хорошим физико-механическим Освойствам, химической устойчивости и относительно невысокой стоимости алюмооксидная керамика применяется в различных областях техники. Особенно актуально применение вакуум-плотной алюмооксидной керамики для создания металлокерамических узлов. Экстремальные температурные условия эксплуатации делают актуальной задачу нахождения теплофизических свойств материала. Одним из основных теплофизических параметров, характеризующих взаимодействие теплового излучения с материалом, является излучательная способность. Особенно важную роль тепловое излучение играет при переносе тепла в частично прозрачных материалах, к которым относится и алюмооксидная керамика. Для алюмооксидной керамики наблюдаются значительные расхождения в данных различных авторов по излучательной способности [1]. Подобные расхождения существенно затрудняют теплофизические расчеты конструкций из алюмооксидной керамики.

Традиционные методы определения интегральной полусферической излучательной способности — калориметрические. В их основе лежит вычисление величины теплового потока за счет излучения с поверхности материала при его одностороннем нагреве. При этом используются

> ⊠ Р. А. Миронов E-mail: manarom@yandex.ru

данные о температурах в нескольких точках, полученные в рамках модельного эксперимента [2]. Однако в случае частично прозрачных материалов результат, полученный таким образом, становится зависимым от условий эксперимента из-за влияния переноса тепла излучением в объеме образца. Наиболее совершенный экспериментальный метод определения излучательной способности частично прозрачных материалов, основанный на равномерном нагреве образца по всему объему и отстреле печи нагревателя, представлен в работе [3], однако для его реализации требуется уникальное оборудование. Вышеуказанные трудности делают актуальной задачу исследования излучательных характеристик частично прозрачных материалов на основе оксида алюминия при помощи расчетноэкспериментальных методов, позволяющих исключить влияние ряда погрешностей и получить достоверный результат при отсутствии сложных испытательных стендов. Оптические параметры (показатели поглощения и рассеяния) представляют интерес для задач определения содержания примесей в материалах и моделирования радиационно-кондуктивного теплообмена в сложных конструкциях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [4] показано, что для нахождения оптических параметров могут быть использованы асимптотические формулы [5], которые получены в ходе изучения численных решений уравнений переноса излучения и представляют собой аналитические выражения, связывающие оптические параметры среды и коэффициенты дифОбнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



фузного пропускания *T*(*X,Y*) и отражения *R*(*X,Y*) для плоскопараллельных слоев

$$T = \frac{\operatorname{sh}(Y)}{\operatorname{sh}(X+Y)}, R = \frac{\operatorname{sh}(X)}{\operatorname{sh}(X+Y)},$$
(1)

где в X и Y содержится полная информация об оптических свойствах среды, включая оптические параметры. Показано [6, 7], что для их нахождения достаточно измерить коэффициенты диффузного отражения двух полупрозрачных слоев и параметр асимметрии индикатрисы рассеяния. Зная показатели поглощения и рассеяния, можно из уравнений (1) определить T и R слоев любой толщины, а из уравнения

$$T + R + A = 1 \tag{2}$$

определить коэффициент поглощения *A*, который согласно закону Кирхгофа при условии термодинамического равновесия равен излучательной способности ε.

По спектральной излучательной способности может быть рассчитана интегральная по формуле

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda, T) \cdot B(\lambda, T)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B(\lambda, T)},$$
(3)

где $\varepsilon(T)$ — интегральная излучательная способность; $\varepsilon(\lambda,T)$ — спектральная излучательная способность; $B(\lambda,T)$ — спектральная плотность излучения абсолютно черного тела.

Как видно из формулы (3), задача вычисления температурной зависимости интегральной излучательной способности состоит в учете температурной зависимости спектральной излучательной способности, определяемой зависимостью от температуры оптических свойств материала, и температурного смещения излучения абсолютно черного тела.

Таким образом, задача нахождения оптических параметров материала (натуральных показателей поглощения и рассеяния) сводится к измерению спектров полного (полусферического) отражения при комнатной температуре для слоев нескольких толщин и решению коэффициентной обратной задачи переноса излучения, а вычисление спектральной излучательной способности при комнатной температуре — к решению прямой задачи переноса излучения в слое заданной толщины по известным оптическим параметрам среды.

Для определения коэффициентов полного отражения была использована алюмооксидная керамика, полученная горячим пластифицированным литьем на парафиновом связующем. Плотность керамики 3,75 г/см³, пористость нулевая. Спектры полного отражения образцов измеряли в видимой области (0,5-0,7 мкм) при помощи спектрометра СФ-14 и в ИК-диапазоне (1-18 мкм) на Фурье-спектрометре Nicolet iS50 с интегрирующими сферами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах коэффициентов полного отражения для образцов различных толщин (рис. 1) видна область частичной прозрачности 0,5-5 мкм. В этой области полное отражение возрастает с увеличением толщины слоя материала.

Зависимость коэффициента полного отражения от толщины образца связана с диффузным отражением падающего излучения в объеме материала. При длинах волн больше 5 мкм образцы различных толщин практически не отличаются друг от друга, так как из-за поглощения в материале, из которого получена керамика, излучение проникает на незначительную глубину. Согласно [6] спектральная область частичной прозрачности может быть использована для определения оптических параметров материала — натуральных показателей поглощения и рассеяния (далее показатели поглощения и рассеяния).

На рис. 2 представлены результаты расчета показателей рассеяния и поглощения алюмооксидной керамики, для сравнения показан спектр сапфира по справочным данным [8].

Видно, что для алюмооксидной керамики существенное влияние показателя рассеяния наблюдается до 5 мкм, так как показатели поглощения и рассеяния сравнимы по величине. Согласно [8] показатель поглощения сапфира и других материалов на основе оксида алюминия увеличивается с ростом длины волны.

Температурное смещение показателя поглощения в области частичной прозрачности алюмооксидной керамики определяется в основном



Рис. 1. Спектры коэффициента полного отражения образцов двух толщин (2,5 и 5,0 мм) алюмооксидной керамики





Рис. 2. Спектры показателей рассеяния и поглощения алюмооксидной керамики при комнатной температуре

тепловым уширением фундаментальных полос поглощения, расположенных в средней ИК-области (>5 мкм). Несмотря на определенные различия в полосах примесного поглощения, близость при комнатной температуре показателей поглощения исходного некерамического материала (сапфир) и керамики позволяет предположить, что такое подобие сохраняется и при повышенных температурах. Следовательно, имея надежные данные по температурной зависимости показателя поглощения исходного материала, можно смоделировать температурную зависимость показателя поглощения керамики. Величина показателя рассеяния определяется структурой материала и величиной показателя преломления. Предполагая, что структура керамики сохраняется неизменной вплоть до 1273 К, пренебрегая зависимостью показателя преломления от температуры, можно предположить, что показатель рассеяния керамики не зависит от температуры.

Температурное смещение показателя поглощения алюмооксидной керамики корректировалось согласно данным [8] в области частичной прозрачности (0,5-5 мкм):

$$k_{\text{керам}}(l,T) = k_0(l,T) \cdot k_{\text{керам}}(l,T_{\text{K}}) / k_0(l,T_{\text{K}}),$$

где $k_{\text{керам}}$, k_o — показатели поглощения керамики и сапфира соответственно, $T_{\text{к}}$ — комнатная температура, λ и T — длина волны излучения и температура соответственно.

После экстраполяции температурной зависимости показателя поглощения была рассчитана температурная зависимость спектральной полусферической излучательной способности слоя заданной толщины на основе решения прямой задачи распространения излучения (рис. 3).

Далее по спектральной полусферической излучательной способности была рассчитана интегральная и ее температурная зависимость, при этом интегрирование в формуле (3) вели во всем экспериментально доступном диапазоне длин волн — от 0,5 до 20 мкм (рис. 3).

Результаты, представленные на рис. 3 для алюмооксидной керамики, в целом демонстрируют согласие с известными литературными данными [1]. Наблюдаются определенные отличия между полусферической (в данной работе)



Рис. 3. Спектральная излучательная способность при комнатной температуре (*a*) и температурная зависимость интегральной излучательной способности (б) алюмооксидной керамики толщиной 2 и 10 мм; 1* и 2* — литературные данные [1]

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



и направленной (в работе [1]) спектральной излучательной способностью в области длин волн 1,0-2,5 мкм. При этом в настоящей работе излучательная способность меньше на 5-15 %. В этом спектральном диапазоне наибольшее влияние на излучательные свойства оказывает рассеяние в материале, которое на несколько порядков превышает поглощение (см. рис. 2). Рассеяние в материале существенным образом зависит от технологии его получения, размера зерен, степени их спекания, подготовки поверхности. По интегральной излучательной способности наблюдается очень хорошее согласие с некоторыми литературными данными (см. рис. 3, кривая 2*). Наблюдаемое расхождение с другими литературными данными не превышает 10 %. Следует отметить, что в литературе часто не приводится толщина слоя материала, которая существенным образом влияет на излучательную способность, это приводит к большому разбросу литературных данных.

Библиографический список

1. Излучательные свойства твердых материалов : справочник / Под общ. ред. А. Е. Шейндлина. — М. : Энергия, 1974. — 472 с.

2. *Петров, В. А.* Излучательная способность высокотемпературных материалов / *В. А. Петров.* — М. : Наука, 1969. — 80 с.

3. Двуреченский, А. В. Исследование спектральных излучательных характеристик кварцевых стекол и кварцевой керамики при высоких температурах с помощью высокоскоростной экспериментальной установки : дис. ... канд. техн. наук. — М., 1978. — 190 с.

4. **Иванов, А. П.** Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах / А. П. Иванов, В. А. Лойко, В. П. Дик. — Минск : Наука и техника, 1988. — 343 с.

5. **Зеге, Э. П.** Отражение и пропускание света слоем большой оптической толщины / Э. П. Зеге, О. В. Бушмакова, И. Л. Кацев, Н. В. Коновалов // ЖПС. — 1979. — Т. XXX, вып. 5. — С. 900-907.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе определена спектральная излучательная способность алюмооксилной керамики при комнатной температуре на основе измерения спектров полного отражения. Описание распространения излучения в материале при помощи теории переноса излучения позволило перейти от характеристики образцов заданной толщины (полное отражение) к характеристикам единицы объема материала (показатели поглощения и рассеяния). На основе литературных данных о температурной зависимости показателя поглощения сапфира смоделировано температурное поведение спектральной и интегральной полусферической излучательной способности алюмооксидной керамики. Полученная интегральная излучательная способность алюмооксидной керамики может применяться при моделировании простых задач теплопереноса при заданной толщине слоя и равномерном по объему нагреве образца в интервале температур, в котором нет температурной зависимости показателя рассеяния.

6. **Миронов, Р. А.** Определение показателей поглощения, рассеяния и излучательной способности кварцевой керамики по измеренным спектрам коэффициента диффузного отражения в диапазоне длин волн 0,5-5 мкм / Р. А. Миронов, М. О. Забежайлов, С. П. Бородай // Тепловые процессы в технике. — 2013. — Т. 5, № 6. — С. 262-269.

7. Забежайлов, *М. О.* Методика определения показателей поглощения и рассеяния полупрозрачных рассеивающих материалов / *М. О. Забежайлов, С. П. Бородай* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 47-49.

8. **Воронкова, Е. М.** Оптические материалы для инфракрасной техники / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер [и др.] — М. : Наука, 1965. — 336 с.■

> Получено 03.09.14 © Р. А. Миронов, М. О. Забежайлов, С. П. Бородай, 2014 г.







К. т. н. И. Ю. Келина (🖂), Н. А. Голубева, Л. А. Чевыкалова, к. т. н. Л. А. Плясункова

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.11+666.762.94]:623.093.001.5 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОМБИНИРОВАННЫХ БРОНЕПАНЕЛЕЙ

Приводятся результаты баллистических испытаний и исследований керамических мозаичных элементов внешнего слоя бронепанелей производства французской фирмы «ARES Protection SAS» по IV уровню защиты. Ключевые слова: керамика, мозаичные керамические элементы (МКЭ), нитрид кремния, оксид алюминия, средства индивидуальной защиты, бронепанель, баллистические испытания, живучесть, пулестойкость.

последнее время к броне предъявляются высокие требования не только по пулестойкости, но и по живучести, которая характеризует способность бронеконструкции сохранять свои защитные свойства при воздействии нескольких средств поражения. Специально для этих целей в последние годы разработана броня в виде мозаичных керамических элементов (МКЭ), зафиксированных в эластичной матрице. В отличие от конструкции с использованием монопанелей и керамических плиток мозаичная броня [1] выдерживает до 5 поражений на 1 дм² и легко ремонтируется в полевых условиях. Дробление единичного элемента керамики обеспечивает локализацию области разрушения, а отсутствие жестких связей между элементами способствует рассеиванию энергии удара и обеспечивает ремонтопригодность конструкции.

Комбинированная броня с МКЭ применяется как для средств индивидуальной защиты, так и для бронирования спецтехники: бронемашин, боевых вертолетов и кораблей. Гибкость такой конструкции позволяет укрывать сложнопрофильные поверхности в труднодоступных местах, где в качестве подложки может быть использован металлический корпус техники. На выставке «Интерполитех-2008» фирма «Омнитек-Н» представляла защитные панели французской фирмы «ARES Protection SAS» по разным классам защиты (рис. 1, *a*), фронтальный керамический слой которых выполнен в виде мозаики (рис. 1, *б*).

Анализ информации по используемым средствам бронезащиты, проведенный за последние 20 лет как за рубежом, так и в России, позволил выявить более 50 патентов по мозаичной броне.

> ⊠ И. Ю. Келина E-mail: kelina@technologiya.ru

Ведущими странами в этой области разработок являются США и Израиль. Предметами патентования выступают форма и геометрические размеры керамических элементов, химический состав порошков, структура опорного слоя, технология изготовления и способы соединения слоев и др. Наибольший интерес представляет геометрическая форма МКЭ, позволяющая отклонить пулю от траектории полета при взаимодействии. Для этих целей внешней поверх-



Рис. 1. Внешний вид (*a*) и структура (б) защитной панели Groupe TenCate Liba 7,62х54 RAPI B32 фирмы «ARES Protection SAS» по IV уровню защиты

Обнинское научно-производственное предприяти

І ЄХНОЛОГИЯ Государственный научный центр РФ



ности МКЭ придается форма конуса, пирамиды или сферы и др. Керамическая мозаичная броня данного вида разработана и серийно выпускается фирмой «PlasanSasa», Израиль, под маркой SMART и фирмой ARES, Франция, под маркой LIBA. По данным производителей, бронепанели с мозаичным керамическим слоем площадью защиты 7,5 дм² выдерживают более 10 попаданий бронебойно-зажигательных пуль типа Б-32 калибра 7,62 мм и соответствуют самым высоким международным стандартам и требованиям, которые включают VPAM BRV 2009, NATO STANAG 4569 и AEP55, что соответствует классу ба ГОСТ Р 51744 (рис. 2). В России активные исследования в этой области проводят ООО НПЦ «СПЛАВ», ОАО «НИИ стали», ОАО «ОНПП «Технология», изготовление и мелкосерийное производство МКЭ в виде роликов и шестигранников в диапазоне диаметров и толщин 30 мм из оксида алюминия освоены в ОАО «ОНПП «Технология» и ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

Ниже приводятся результаты исследований двух бронепанелей (образец № 1 и 2) производства зарубежных фирм (рис. 3, табл. 1). Проведенные баллистические испытания бронепанелей подтвердили заявленную пулестойкость по классу ба ГОСТ Р 50744 и живучесть — 5 выстрелов в 1 дм² с расстоянием между попаданиями менее 50 мм (рис. 4, *a*). Характер повреждения панелей локализован и ограничен размером одного поврежденного керамическо-



Рис. 3. Внешний вид бронепанели (образец № 1)

Таблица 1. Основные показатели импортных бронепанелей

Показатели	№ 1	Nº 2
Масса панели, кг	3,3	3,45
Габаритные размеры, мм	250×300	250×300
Толщина панели, мм	22 ± 1	28 ± 1
Поверхностная плотность защиты, кг/м ²	44	46

го элемента (диаметр 10-15 мм), рис. 4, б. Однако заброневая деформация (отпечаток на пластилиновом блоке диаметром и глубиной до 40 мм) не соответствует российскому стандарту по заброневой контузионной травме. Дальнейшие испытания на пулестойкость показали высокую живучесть и сохранение целостности изделия,



Рис. 2. Внешний вид бронепанелей после испытаний (>10 выстрелов)



Рис. 4. Внешний вид бронепанелей после баллистических испытаний: *а* — лицевая сторона; *б* — локализация области разрушения



расслоение конструкции произошло только на 13-м выстреле (рис. 5).

Исследуемые бронепанели состоят из двух не склеенных между собой слоев: фронтального (дробяще-отклоняющего, по терминологии ООО «НПЦ «СПЛАВ») толщиной 12,0 и 13,5 мм и опорного (задерживающего) в виде прессованной панели из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) толщиной 10 и 13 мм соответственно. Фронтальный слой состоит из отдельных МКЭ, залитых эластичным связующим на основе полиуретанового эластомера (рис. 6). Плотная упаковка обеспечивается за счет геометрии МКЭ: в данном случае в форме цилиндра и замка (рис. 7, 8). Аналогичная форма замка приведена в патенте [2] и представляет собой цилиндр с шестью выступами, входящими в промежутки двух смежных цилиндрических элементов.

Исследования состава МКЭ показали, что они изготовлены из различных керамических материалов: на основе Al₂O₃ (образец № 1) и Si₃N4 (образец № 2), причем элементы из корундовой керамики отличаются плотностью, что хорошо видно на рентгеновском снимке (рис. 9). По данным рентгенофазового анализа в элементах в форме замка (образец № 1), имеющих более высокую плотность, присутствует диоксид циркония (табл. 2). Однако результаты рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) показали присутствие ZrO₂ (6-8%) и в элементах в форме цилиндра. Следует отметить, что керамика в системе Al₂O₃-ZrO₂ все чаще применяется в качестве ударопрочного материала, так как обладает более высокими механическими характеристиками (прочностью, износостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам) по сравнению с чистым корундом [3].

Электронно-микроскопические исследования МКЭ в форме цилиндра в образце № 1 показали, что его микроструктура образована зернами призматической и изометричной формы размерами 5–10 мкм, вокруг которых группируются зерна размерами 1–4 мкм (рис. 10, *a*). Исследования при больших увеличениях выявили, что зерна состоят из агломератов, образованных





Рис. 5. Внешний вид бронепанели № 2 после баллистических испытаний: *а* — лицевая сторона; *б* — тыльная сторона

Рис. 6. Структура бронепанели № 1



Рис. 7. Внешний вид МКЭ в форме цилиндра (*a*, *в*) и замка (*б*, *г*)

Государственный научный центр РФ



Рис. 8. Схема укладки МКЭ в панелях

частицами размером около 50 нм (рис. 10, б). Микроструктура МКЭ в форме замка отличается от микроструктуры элементов в форме цилиндра преобладанием зерен размерами 5–10 мкм (рис.



Рис. 9. Рентгеновский снимок керамического фронтального слоя панелей № 1 (*a*) и № 2 (*б*)

Таблица 2. Характеристика МКЭ

			,		
Показатели	N∘	1	<u>№</u> 2		
Толщина керамиче-	12	12		13,0-13,5	
ского элемента, мм					
Толщина подложки из СВМПЭ, мм	10	10		3	
Форма МКЭ	Цилиндр	Замок	Цилиндр	Замок	
Фазовый состав керамики	Al_2O_3	Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	β -Si $_3N_4$	$\beta\text{-}Si_3N_4$	
Плотность керамики, г/см ³	3,88	4,02	3,23	3,25	
Пористость, %	0,15–0,30	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,3	
Микротвердость, ГПа	14,8	16,0	13–14	14,5–15,2	
Способ соединения	Керами	ческий	Между керами-		
	слой и подлож-		кой и по	цложкой	
	ка не си	слеены	располоз	кен слой	
	между	собой	арамидн	ой ткани	

11, *a*), а также наличием включений, располагающихся внутри и по границам зерен основной фазы (рис. 11, *б*). Картирование МКЭ с помощью РСМА показало, что распределение элементов в форме цилиндра равномерное (рис. 12, *a*), а в элементах в форме замка наблюдается локализация фазы с повышенным содержанием циркония (рис. 12, *б*).

Электронно-микроскопические исследования МКЭ образца № 2 показали, что микроструктура элемента в форме замка плотная, представляет собой сочетание призматических зерен β-Si₃N₄ размером примерно 10 мкм и зерен неопределенной морфологии размером менее 5 мкм (рис. 13, *а*). Рентгеноспектральный анализ выявил, что основными элементами в замке



Рис. 10. Характерная микроструктура (a) и структура зерна (б) МКЭ в форме цилиндра (образец № 1): $a - \times 3000; \ 6 - \times 50000$



Рис. 11. Микроструктура (*a*) МКЭ в форме замка (образец № 1) и включения, располагающиеся внутри и по границам зерен основной фазы (*б*): *а* — ×3000; *б* — ×15000



Рис. 12. Распределение химических элементов, входящих в состав образца № 1, в форме цилиндра (*a*) и замка (б)

Библиографический список

1. Сайт фирмы «TenCate» www.tencate.com.

2. Пат. 2006/0243127 A1 США. Ceramic pellets and composite armor panel containing the same ; опубл. 02.11.2006

3. Бохан, Ю. И. Метод стабилизации вязкой броневой керамики на основе оксидов алюминия и цирко-



Обнинское научно-производственное предприятие

Государственный научный центр РФ

Рис. 13. Микроструктура МКЭ в форме цилиндра (*a*) и замка (б), образец № 2. ×10000

являются N и Si в количестве около 33 и 34 % соответственно. Микроструктура МКЭ в форме цилиндра плотная и более однородная по размеру зерен, чем микроструктура замка. Крупные зерна имеют размер около 8 мкм, мелкие менее 5 мкм (рис. 13, б). По данным РСМА, основными элементами в образце являются N и Si, состав которых колеблется в пределах 24–32 и 35–44 % соответственно. Для обоих типов МКЭ характерно наличие примесей Al (2–3 %), Fe (0,4–0,6 %), Zr (1–3 %) и W (2–3 %), которые равномерно распределены в объеме образцов.

Для керамики всех составов характерны высокие значения микротвердости: 14,8-16,0 ГПа для образцов Al₂O₃-ZrO₂ и 13-15 ГПа для образцов Si₃N₄ (см. табл. 2). Проведенные исследования показали, что, во-первых, уровень свойств керамических материалов, используемых для создания МКЭ, соответствует материалам российских производителей, во-вторых, бронепанели мозаичной конструкции целесообразно применять для защиты спецтехники, где размер заброневой деформации не регламентирован.

ния / Ю. И. Бохан, М. Н. Сарасеко. — www.masters. donntu.edu.ua/2004/mech/kornienko/library/article_10. htm. ■

> Получено 07.10.14 © И. Ю. Келина, Н. А. Голубева, Л. А. Чевыкалова, Л. А. Плясункова, 2014 г.



акануне своего 80-летия, после тяжелой и продолжительной болезни, 19 июня 2014 г. ушел из жизни известный ученый в области материаловедения, технологии и конструкций из неметаллических материалов для авиакосмической и ракетной техники Александр Гаврилович Ромашин, доктор технических наук, профессор, лауреат Ленинской премии, премии Совета министров СССР, двух премий Правительства РФ в области науки и техники, академик Российской и Международной инженерных академий, Международной академии керамики, заслуженный деятель науки и техники РСФСР. А. Г. Ромашин возглавлял Обнинское научнопроизводственное предприятие «Технология» с 1978 по 2005 г.

Обнинское научно-производственное предприятие

Государственный научный центр РФ

После окончания в 1958 г. Московского энергетического института А. Г. Ромашина направляют в Физико-энергетический институт (г. Обнинск), где он работает старшим лаборантом, младшим научным сотрудником. В 1966 г. А. Г. Ромашин переходит в филиал НИТС (г. Обнинск), где проходит все ступеньки служебной лестни-

цы — старший научный сотрудник, начальник лаборатории, заместитель начальника филиала по научной работе, начальник филиала. В 1978 г. при активном участии Александра Гавриловича на базе филиалов НИТСа и ВИАМа, находящихся на одной площадке, создается научно-производственное объединение «Технология» и А. Г. Ромашина назначают генеральным директором.

При формировании ОНПО «Технология» была заложена идеология развития предприятия на основе комплексного решения проблем от технического задания до производства продукции, с одновременным развитием науки и производства и широкого профиля тематики. Соединение прикладной науки и производства в единый материаловедческий и технологический комплекс позволило организовать в ОНПО «Технология» разработку и выпуск уникальной продукции. Под руководством А. Г. Ромашина предприятие вышло на уро-



вень передовых высокотехнологичных предприятий, определяющих научно-техническую политику в области создания наукоемкой продукции для авиационной и ракетнокосмической техники.

Во времена перестройки и распада СССР Александр Гаврилович проявил свои сильные качества: дальновидность, стойкость, преданность своему родному предприятию. В лихие 90-е годы он решительно отказался от ельцинской приватизации. Тогда «тонули» один за другим гиганты советской экономики. Исключительно благодаря А. Г. Ромашину эта участь не постигла ОНПП «Технология», его не растащили на мелкие «кусочки». Хотя он подвергался жесточайшему прессингу со стороны псевдодемократов, Александр Гаврилович сохранил целостность предприятия, основные научно-производственные кадры, научные направления и обеспечил его дальнейшее интенсивное развитие.

Научно-техническая деятельность А. Г. Ромашина основывалась на двух основополагающих принципах — принципе неразрывной и жесткой связи материала, конструкции и технологии изготовления для эффективной работы в области хрупких конструкционных материалов и принципа плотного взаимодействия с КБ заказчика. А. Г. Ромашин разработал научные основы создания изделий из хрупких керамических материалов на базе теоретического анализа напряженного состояния конструкции. Сформулировал и экспериментально обосновал принципы оптимального конструирования теплонапряженных узлов и агрегатов из керамики. стекла и полимерных композиционных материалов для авиакосмической и ракетной техники, двигателестроения, металлургии и других отраслей. Эти разработки были использованы при создании высокотехнологичной наукоемкой продукции: антенных обтекателей ракет различных классов (С-300, С-400, Х-31, Х-35 и др.), изделий остекления самолетов и железнодорожного транспорта; бортовых и аэродромных аэронавигационных огней; приборной оптики, светильников глубоководной техники. Под руководством и при непосредственном участии А. Г. Ромашина созданы материалы и элементы конструкций для космического корабля «Буран»: высокотемпературная теплозащита, крупногабаритные створки отсека полезного груза, высокопрочные термостойкие стекла кабины пилота. Созданы уникальные конструкции из полимерных композитов для самолетов Су-47 «Беркут», Су-31, Бе-200, Ту-204,

Ту-334, ракет-носителей «Протон М», «Рокот», «Ангара», космических аппаратов «Купон», «Кондор», «Руслан», космического радиотелескопа «Спектр-Радио-Астрон», радиопрозрачных укрытий для мобильных радиолокационных станций.

Обнинское нау

водственное предприятие

Государственный научный центр РФ

Большое внимание Александр Гаврилович уделял росту научного авторитета ОНПП «Технология» в стране и в отрасли, тесному сотрудничеству с академическими, вузовскими и отраслевыми институтами, Госкомитетом по науке и технике, активному участию во всесоюзных и международных конференциях, а также в регулярно проводимых у нас с 1967 г. научных конференциях по материалам, технологиям и конструкциям из неметаллических материалов. За заслуги перед отечеством А. Г. Ромашин награжден орденом Трудового Красного Знамени и является почетным гражданином города Обнинска.

А. Г. Ромашин — автор более 300 научных трудов и 60 авторских свидетельств и патентов. Им создана признанная научная школа по проблеме разработки и применения теплонапряженных силовых конструкций из хрупких материалов. Под его научным руководством защищено 4 докторских и 8 кандидатских диссертаций.

Александр Гаврилович был удивительный жизнелюб, человек большой души, в общении с людьми проявлял искренние уважение и доброжелательность к человеку. Для него было обязательным единство слова и дела — не уходить от вопроса, а решать его до конца конкретно.

Память об Александре Гавриловиче Ромашине — крупном ученом, талантливом руководителе и организаторе производства, скромном и целеустремленном, незаурядном человеке с государственным мышлением навсегда сохранится в наших сердцах.

Д. т. н. **К. Н. Вдовин**¹, д. т. н. **В. В. Точилкин**¹, **Р. И. Абдрахманов**¹, **О. А. Марочкин**¹ (Ш), **В. И. Умнов**²

- ¹ ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия
- ² ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет», г. Иркутск, Россия

УДК 621.746.047:669.054.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ БЫСТРОЙ ЗАМЕНЫ СТАКАНОВ-ДОЗАТОРОВ ПРИ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ НА СОРТОВЫХ МНЛЗ

Рассмотрены технологии и оборудование систем быстрой замены стаканов-дозаторов на промежуточных ковшах сортовых машин непрерывного литья заготовок. Разработана конструкция стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой для обеспечения стабильности процесса разливки и повышения качества разливаемого металла.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок, промежуточный ковш, огнеупоры, стаканы-дозаторы.

В промышленно развитых странах практически вся производимая сталь разливается на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) [1]. Непрерывная разливка стали осуществляется двумя способами: открытой струей (без защитного погружаемого стакана); закрытой струей (с использованием защитного погружаемого стакана) [2, 3]. На начальном этапе освоения непрерывной разливки стали на сортовых МНЛЗ широко применялась разливка металла открытой струей. Разливка таким способом имеет следующие преимущества:

 меньшие затраты в связи с отсутствием стопоров и погружаемых стаканов в промежуточном ковше и шлакообразующей смеси в кристаллизаторе;

- высокая производительность;

 меньшие количество и стоимость ремонтов промежуточных ковшей.

Разливка стали открытой струей осуществлялась при помощи двух типов системы быстрой замены стаканов-дозаторов: CNC (Calibrated-Nozzle-Changer) и MNC (Manual-Nozzle-Changer).

Принцип действия обеих систем заключается в следующем. В механизм, представляющий собой корпус с прижимными планками, вставляются нижние стаканы-дозаторы с различными внутренними диаметрами циркониевой втулки для регулирования скорости подачи стали в кри-

> ⊠ О. А. Марочкин E-mail: m_a_r_chel74@mail.ru

сталлизатор при разливке. Верхний стакан находится в промежуточном ковше и имеет площадь соприкосновения с нижним стаканом-дозатором. Система замены стаканов MNC выполнена с шестью независимыми прижимами для стакановдозаторов с прямоугольной поверхностью.

Система замены стаканов-дозаторов СNC представляет собой механизм с четырьмя прижимами и стаканом-дозатором, имеющим квадратную плоскость прилегания к верхнему стакану большую по площади, чем у стаканадозатора системы MNC [4]. Замена стакановдозаторов (перестрел), осуществляется при помощи ударного гидроцилиндра. Для остановки разливки в качестве шибера применяется глуходонный стакан без отверстия.

При разливке стали на сортовых МНЛЗ с промежуточными ковшами, оборудованными одной из указанных систем, были выявлены отрицательные и положительные характеристики механизмов. Отрицательные характеристики работы механизмов СNC приводили к окончанию разливки одного из ручьев сортовой МНЛЗ, отрицательные характеристики работы механизмов MNC останавливали разливку на всей пятиручьевой сортовой МНЛЗ.

Рассматриваемые системы замены стакановдозаторов одинаково характеризуются негативными явлениями, препятствующими нормальному циклу разливки стали. Так, в период с 2006 по 2008 г. среднемесячное количество уводов в месяц составило:

- вследствие неоднородности струи металла (веер)8

После проведения анализа дальнейшее применение системы MNC признано нецелесообразным ввиду малой площади прилегания между верхним и нижним стаканами и высокой аварийности.

Основным недостатком системы замены стаканов-дозаторов CNC (рис. 1, *a*) является неоднородность струи металла («веер»). На формирование струи металла в значительной степени влияет длина циркониевой втулки стакана-дозатора. Для наилучшего прохождения жидкой стали из промежуточного ковша в кристаллизатор длина циркониевой втулки стакана-дозатора CNC была увеличена (рис. 1, б).

Стакан-дозатор судлиненной втулкой был опробован на механизме СNC в холостом (без жидкого металла) режиме. Перестрел прошел без заклинивания, несмотря на измененный центр тяжести стакана. Затем такой стакан-дозатор опробовали при разливке стали на сортовых МНЛЗ. После испытания опытной партии стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой и получения положительного эффекта, который выразился в отсутствии «вееров» (см. рис. 1, б), существующие стаканыдозаторы были заменены опытными.

В результате применения новой конструкции стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой в системе быстрой замены CNC при разливке открытой струей были достигнуты следующие показатели:

 – улучшены процессы образования гарантированной корочки непрерывнолитой заготовки;

 улучшены условия замены стакановдозаторов; – повышена эффективность работы промежуточных ковшей;

 уменьшена стоимость ремонтов промежуточных ковшей;

- увеличена производительность сортовых МНЛЗ.

Сравнение показателей разливки стали при применении различных стаканов-дозаторов представлено в табл. 1.

Дальнейшей задачей оптимизации производительности МНЛЗ стало уменьшение затрат

Таблица 1. Показатели разливки стали на МНЛЗ

•			
Система		Характ	еристики
замены стаканов- дозаторов	Стаканы- дозаторы	положительные	отрицательные
CNC	С ко- роткой втулкой	Низкая аварий- ность в работе	Неоднородность струи металла («веер»)
MNC	То же	Более четкая сбалансиро- ванная струя жидкой стали	Высокая ава- рийность при замене стаканов- дозаторов, проход металла между верхним и нижним стаканами
CNC	С удлинен- ной втулкой	Низкая аварий- ность в работе и более четкая сба- лансированная струя жидкой стали	Снижение стойко- сти из-за уве- личения длины контакта жидкой стали с внутрен- ней поверхностью втулки



Рис. 1. Разливка стали с применением системы быстрой замены стаканов-дозаторов CNC: *a* — с использованием классических стаканов-дозаторов; *б* — стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой; *1* — промежуточный ковш; *2* — система замены стакана; *3* — втулка стакана-дозатора; *4* — кристаллизатор

при сохранении максимальной надежности процесса. Эрозия внутреннего отверстия циркониевой втулки стакана-дозатора ограничивает срок его службы, что приводит к увеличению производственной себестоимости. С целью получения стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой (рис. 2) необходимой стойкости (сопоставимой со стойкостью классических стаканов-дозаторов СNC) были рассмотрены 6 типов этих стаканов с различными материалами втулки и основы. Химический состав, предел прочности при сжатии, кажущаяся плотность материалов втулки и основы и средняя стойкость стаканов-дозаторов представлены в табл. 2.

По результатам проведенного исследования, направленного на улучшение работы стакановдозаторов, было определено, что применение стаканов-дозаторов с удлиненной втулкой в системе их быстрой замены СNC позволяет снизить аварийность при разливке стали на МНЛЗ открытой струей. Для получения гарантированной стойкости стаканов-дозаторов материал втулки должен содержать, мас. %: ZrO₂ 95-96, MgO 2,4-2,6, CaO менее 0,5; при этом кажущаяся плотность втулки должна быть не менее 5 г/см³.



Рис. 2. Стакан-дозатор СNС с удлиненной втулкой: 1 — основа; 2 — втулка

Проведенные исследования позволили определить основные недостатки существующих систем быстрой замены стаканов-дозаторов и на основании полученных данных разработать новую конструкцию стаканов-дозаторов с удлиненной циркониевой вставкой. Применение таких стаканов позволило удовлетворить современные требования, предъявляемые при разливке стали открытой струей на сортовых МНЛЗ.

Показатели	A	Б	В	Γ	Д	E
Массовая доля, %:						
MgO	-/2,4-2,7	2,0/2,4	- / -	-/2,3	0,1/2,4	- / -
CaO	2,7–3,0 / –	5,0 / 0,5	- / -	3,7–4,1 / –	3,8 / 0,1	-/<2,2
ZrO ₂	-/94,0-96,0	- / 95,5	-/>94,0	- / 93,9-96,1	-/94,5	- / 94-95
Fe ₂ O ₃	0,1–0,7 / 0,1–0,7	1,0 / 0,1	_/_	<1,0 / <1,1	0,1 / 0,5	<2,0/<0,7
Al ₂ O ₃	96,0–98,0 / 0,1	89,0 / 0,1	>90 / -	94,9–96,3 / –	95,7 / 0,4	>95 / -
SiO ₂ *2	-/1,0					
TiO ₂ *2	-/0,2					
Предел прочности при сжатии, МПа	90–180 / –	90–180 / –	>55 / -	60–170 / –	330 / 260	-/≥50
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,98 / 4,9	3,05 / 5,2	>2,8/>4,70	2,82–3,02 / 4,7–5,2	5,2 / 5,02	2,82–3,02 / >4,75
Пористость, %	Н. д. / 13	10–15 / 6	<20,0 / <18,0	13,8–19,5 / 8–17	8,5 / 11,5	13,8–19,5 / 8–17
Средняя стойкость, ч	7,5	8,2	3,5	8,5	9,2	4,6
*1 Числитель — показате	ель основы, знаме	натель — втул	ки.			
^{*2} Для SiO ₂ менее 1,0 % в	и TiO ₂ менее 0,15	% данные не ч	указаны.			

Таблица 2. Основные показатели втулки и основы стаканов-дозаторов групп А-E*1

Библиографический список

1. *Марочкин, О. А.* Анализ проблемных зон сортовых МНЛЗ и мероприятия по их устранению / *О. А. Марочкин, А. Б. Великий* // Тез. докл. междунар. науч.техн. конф. молодых специалистов. — Магнитогорск : ОАО ММК, 2004. — 23 с.

2. **Вдовин, К. Н.** Разработка систем подачи аргона для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / *К. Н. Вдовин, С. Н. Ушаков, О. А. Марочкин* [и др.] // Технология металлов. — 2013. — № 6. — С. 38–40.

3. **Ушаков, С. Н.** Развитие технологии разливки металла и оборудования промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / С. Н. Ушаков, А. А. Хоменко, С. В. Шев*ченко* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 25-29.

4. **Вдовин, К. И.** Основные направления при конструировании огнеупорных элементов для защиты от вторичного окисления стали при разливке на МНЛЗ / К. И. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин, В. И. Умнов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 69.

> Получено 07.08.14 © К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, Р. И. Абдрахманов, О. А. Марочкин, В. И. Умнов, 2014 г.

А. В. Юрков, Е. А. Кондратьев, В. В. Горбунов 🖂

Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович Свердловской обл., Россия

УДК 666.046.52:669.187.2

НОВАЯ ЛИНЕЙКА МОДИФИКАТОРОВ ШЛАКА ПРОИЗВОДСТВА БОГДАНОВИЧСКОГО ОАО «ОГНЕУПОРЫ»

В Богдановичском ОАО «Огнеупоры» создан участок по производству высокомагнезиальных и алюмосодержащих флюсов. Рассмотрен механизм их влияния на десульфурацию металла и количество неметаллических включений.

Ключевые слова: высокомагнезиальные и алюмосодержащие флюсы, шлакообразование, десульфурация металла, срок эксплуатации тепловых агрегатов.

В настоящее время при современном способе производства стали металлургам зачастую необходимо решать задачи, цели которых лежат в одной плоскости, а решения по своей сути противоречат друг другу. С одной стороны, большое внимание уделяется постоянному наращиванию объемов производимой стальной продукции, а с другой стороны, существует необходимость выполнения условий по созданию металлопроката, отвечающего жестким требованиям международных стандартов по качественным показателям стали.

Увеличение объемов производства напрямую связано с повышением производительности тепловых агрегатов в основном за счет максимальной интенсификации всех сталеплавильных процессов путем использования комплекса мощных технологических воздействий, основным из которых является интенсивная продувка кислородом. Неизбежным следствием такого подхода является не только образование агрессивного по отношению к футеровке шлака со значительным количеством оксидов железа, но и получение металла повышенной окисленности, что в конечном счете отражается на итоговом качестве стальной заготовки.

Помимо вопросов повышения производительности металлургических агрегатов и улучшения качественных показателей продукции остро стоит вопрос экономичности производства стали, которая зачастую зависит от стойкости огнеупорной футеровки. При этом износ огнеупоров в условиях эксплуатации определяется в большей мере соблюдением параметров технологии ведения плавки (дутьевого и темпера-



турного режимов, процесса шлакообразования, присадки различных материалов), чем использованием дорогостоящих огнеупорных изделий в футеровке. Учитывая сложность комплекса проблем, неким компромиссом между производительностью, качеством и экономикой можно считать применение специально разработанных модификаторов шлака (флюсов) в сочетании с отработанной технологией их использования. В настоящий момент именно применение флюсов — один из самых актуальных и эффективных методов замедления износа футеровки агрегатов.

В Богдановичском ОАО «Огнеупоры» создан производственный участок, специализирующийся на выпуске неформованных материалов, в том числе высокомагнезиальных и алюмосодержащих флюсов.

Ожелезненные высокомагнезиальные флюсы получают двумя способами:

 термообработкой магнийсодержащего материала во вращающихся печах с последующим дозированным смешиванием с различными добавками, брикетированием материала (рис. 1);

 переработкой высокомагнезиальных материалов с последующим смешиванием с каль-



Ожелезненный высокомагнезиальный флюс

ций- и железосодержащими добавками, брикетированием материала.

Содержание основных химических элементов в высокомагнезиальных ожелезненных флюсах приведено в табл. 1.

Служебные характеристики флюсов, кроме повышенного содержания в них оксидов магния, определяются также наличием других химических элементов. Так, образование в процессе получения флюса известного количества легкоплавких фаз (ферритов кальция) с температурой плавления 1170-1220 °C способствует быстрому растворению материала в ходе плавки. Пониженное содержание в материалах СаО исключает отрицательное влияние атмосферной влаги (гидратации с образованием соединений Са(ОН)₂) в процессе транспортировки на предприятия-потребители и перегрузки флюсов в бункерные системы, которое приводит к снижению прочности флюса, увеличению количества мелочи с последующим насыщением ее водородом.

Опытно-промышленные испытания флюса марки МТФ-1 проведены в условиях ДСП-120 ЭСПЦ ОАО «Первоуральский Новотрубный завод». Как показали испытания, существенным достоинством технологии выплавки стали под магнезиальными шлаками наряду со снижением износа периклазосодержащей футеровки за счет образования зашитной шпинели в системе CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ является улучшение процесса шлакообразования, что обусловлено ускорением растворения извести вследствие присутствия оксида магния. Применение высокомагнезиального флюса обеспечивало также раннюю и стабильную пеноустойчивость в течение всего процесса плавки, что обусловило низкий уровень механического воздействия на огнеупоры и улучшение температурного режима плавки. Особенность управления процессом вспенивания шлака в процессе его насыщения MgO заключается в том, что мелкодисперсные твердые частицы MgO, выделяющиеся из жидкого расплава при пересыщении его оксидом магния, кроме повышения вязкости, препятствуют слиянию пузырей газа СО и вытеканию шлака между пузырями СО. Данное обстоятельство стабилизирует шлаковую пену, делая ее устойчивой в широких интервалах температур и окисленности. Высокая вязкость, со своей стороны, способствует пенообразованию, повышая прочность прослоек жидкости между пузырями

Присадка МТФ-1 по ходу ведения плавок позволила получать в конечных шлаках ДСП 10-14 % MgO, что гарантированно снижает агрессивное воздействие шлака на футеровку печи и тем самым увеличивает срок службы огнеупоров.

Добавление высокомагнезиального флюса в количестве 0,8-1,0 кг на 1 т стали в сталеразли-

Таблица 1. Содержание основных химических элементов в высокомагнезиальных ожелезненных флюсах

Maccobag Hours 9/	Норма для флюса марки				
Массовая доля, 70	MTΦ-1	ΜΤΦ-2			
MgO, не менее	70	75			
СаО, не более	3–7	10			
SiO ₂ , не более	6	3			
Fe ₂ O ₃	6-12	2–3			
S, не более	0,05	0,05			

вочный ковш во время выпуска металла позволило снизить до возможного минимума скорость протекания реакции между компонентами шлака и MgO футеровки. Кроме того, при увеличенной вязкости шлака на поверхности огнеупорной кладки после окончания разливки остается тонкая пленка гарнисажа, которая смягчает последствия реакций окисления кислородом воздуха, особенно это важно при разогреве сталеразливочных ковшей на участке подготовки.

Важными материалами в новой продуктовой линейке Богдановичского ОАО «Огнеупоры», позволяющими уменьшать не только агрессивное воздействие шлака в кинетической стадии его взаимодействия с огнеупором, но и моментально придавать шлаку высокую рафинировочную способность как в отношении серы, так и в отношении неметаллических включений, являются алюмосодержащие флюсы. Один из них — алюмошлакообразующий флюс марки АШМ-75. Содержание основных химических элементов (норма) в флюсе АШМ-75 приведено ниже:

Массовая доля, %:

Fe ₂ O ₃	.0–2
SiO ₂ , не более	5
CaO	3–7
Al ₂ O ₃ , не менее	.75

Применение флюса АШМ-75 позволяет нейтрализовать агрессивность шлака и придать ему высокую рафинировочную способность.

Эффект снижения агрессивности шлака получается благодаря высокой массовой доле Al₂O₃, который образует с известью легкоплавкое соединение с температурой плавления 1395 °С, вследствие чего происходит разжижение шлака. При этом оксид алюминия в отличие от фторида кальция CaF2 помимо эффекта разжижения способствует образованию на поверхности кладки шлакового пояса магнезиальной шпинели, препятствуя тем самым проникновению диоксида кремния в поры огнеупора и последующему его растрескиванию. В дальнейшем в ходе протекания реакций в составе шлака снижается доля свободного O²⁻ за счет комплексообразующих катионов алюминия, кремния и других веществ, входящих в состав высокоглиноземистой добавки. Образование сложных анионов Al_xO_{z-y},

Si_xO_{z-y}, Fe_xO_{z-y}, обеспечивает связывание свободного кислорода, что также уменьшает агрессивность шлака.

В случае придания шлаку высокой рафинировочной способности основной особенностью флюса АШМ-75 является его минеральный состав, в котором основная доля Al₂O₃ находится в несвязанном состоянии. При наведении шлака с использованием извести содержащийся в ней CaO вступает во взаимодействие с Al₂O₃ флюса, в результате чего образуется система CaO-Al₂O₃, обладающая необходимыми для процесса рафинирования стали вязкостью и сульфидной емкостью.

При введении высокоглиноземистой добавки значительно снижается количество неметаллических включений в стали. Эффект достигается уменьшением межфазного натяжения на границе капля шлака – неметаллические включения, при этом запускается процесс рафинирования металла каплями наведенного шлака.

Уменьшению количества неметаллических включений в металле способствует также снижение степени окисления присаживаемых ферросплавов в процессе обработки, происходящее в основном за счет минимизации массовой доли свободного кислорода.

Ценным свойством шлака, полученного с использованием высокоглиноземистой добавки, относительно внепечной металлургии является его способность практически полностью отделяться от металла. Глиноземистый шлак в отличие от шлака, получаемого при добавке плавикового шпата, совершенно не «прилипает» к металлу. Это свойство глиноземистого шлака создает предпосылки для получения чистого металла, не загрязненного неметаллическими включениями.

Практический опыт использования флюса АШМ-75 в условиях внепечной обработки металла показал, что глиноземистый шлак с содержанием 21–24 % Al₂O₃ в сталеразливочном ковше практически до конца разливки остается жидкоподвижным. Это в полной мере обеспечивает удаление шлака из ковша и способствует качественной обработке донных продувочных блоков. Флюоритовые шлаки к концу разливки металла «коржуются», затвердевают и, как следствие, плохо удаляются.

Результаты опытно-промышленных испытаний флюса АШМ-75 приведены в табл. 2. Для объективной оценки эксплуатационных качеств опытного материала в качестве сравнения выбран массив плавок текущего марочного сортамента в тот же период испытаний при внепечной обработке стали с использованием базового глиноземистого материала.

Из табл. 2 видно, что сквозная скорость десульфурации металла при использовании алюмошлакообразующего флюса АШМ-75 составила 0,00054 %/мин, на установке ковш-печь

	Число плавок	Масса годного, т	Массовая доля серы [S] в металле, %, в агрегате, проба			Степень десульфурации, %		Продолжи- тельность	Скорость десульфу- рации, %/мин		
Материал			ДСП	УКП, проба		мнпз	сквозная	в VКП	обработки,	сквозная	в УКП
				первая	последняя	1411315	CKB05H0/I	DJIXII	МИН	сквознал	D J IXII
Флюс АШМ-75	14	112,1	0,0314	0,0237	0,0048	0,0041	86,94	82,7	51	0,00054	0,00037
Другой	13	112,6	0,0323	0,0240	0,0067	0,0062	80,80	72,1	50	0,00052	0,00034
Дельта		-0,5	0,0009	0,0003	0,0019	0,0021	6,14	10,6	1	0,00002	0,000024

Таблица 2. Характеристики степени десульфурации металла

0,00037 %/мин, сквозная скорость десульфурации при использовании базового глиноземистого материала 0,00052 %/мин, на установке ковшпечь 0,00034 %/мин.

Таким образом, применением новых видов продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры» достигаются следующие технические результаты:

 увеличение срока эксплуатации тепловых агрегатов за счет снижения агрессивного воздействия шлака на огнеупоры; нанесение качественного гарнисажа на футеровку за счет оптимальной жидкотекучести шлака;

 раннее и устойчивое вспенивание шлака, обеспечивающее полное экранирование электрических дуг;

 улучшение процесса шлакообразования и рафинирующих свойств шлака. ■

> Получено 18.08.14 © А. В. Юрков, Е. А. Кондратьев, В. В. Горбунов, 2014 г.

К. т. н. В. Б. Пономарёв (🖂)

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.928.6:666.762.16

РАЗДЕЛЕНИЕ ШАМОТНЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ВОЗДУШНОЙ СЕПАРАЦИИ

Определена возможность применения пневматической классификации для получения шамотных порошков требуемого гранулометрического состава. Исследована конструкция поперечно-поточного классификатора для разделения шамотного порошка. Выявлены оптимальные углы наклона пластин и самой решетки для разделения шамотного порошка по границам 0,5 и 3,0 мм.

Ключевые слова: пневматическая классификация, шамотные порошки, запыленность, сепарационная решетка.

В керамической и огнеупорной промышленности шамотные порошки находят большое применение как компонент огнеупорных растворов при ремонте и устройстве печей, изготовлении торкрет-масс, мертелей, огнеупорных бетонов. Использование шамотного порошка позволяет уменьшить усадку изделий и снизить пластичность шамотных масс при обжиге и сушке.

Получение порошка связано с операцией измельчения шамота в мельницах, поэтому требуется дополнительная оптимизация его гранулометрического состава. В широко применяемых в огнеупорном производстве шамотных порошках (ШКВ-1, ШКВ-2 и ШКВ-3) массовая доля зерен размером менее 500 мкм не должна превышать 25 %.

Существующая технология разделения шамотного порошка на грохотах по фракциям от 0,5 до 3,0 мм имеет недостатки:

 — большую запыленность помещения участка переработки;

 низкую эффективность получения фракций мельче 0,5 мм;

— эксплуатационные неудобства, связанные с частым ремонтом и заменой сеток.

В данной работе рассмотрена возможность применения пневматической классификации шамотных порошков, у которой указанные недостатки отсутствуют.

Наиболее простым по конструкции и удобным в эксплуатации является поперечно-поточный классификатор с наклонной решеткой [1] (рис. 1). Исходный продукт из бункера 1 поступает в верхнюю часть жалюзийной решетки, набранной из ряда плоских параллельных пластин. Проходящий сквозь зазоры между пластинами воздушный поток провеивает пересыпающийся по решетке 2

> ⊠ B. Б. Пономарёв E-mail: v.b.ponomarev@urfu.ru

полидисперсный материал. Мелкие фракции увлекаются потоком в патрубок 4 и осаждаются в дальнейшем в пылеулавливающих устройствах. Обеспыленные крупные зерна попадают в бункер 3.

Исследование влияния углов α наклона жалюзийной решетки 1 и угла β наклона пластин 2 (рис. 2) на эффективность и границу разделения шамотного порошка проводили при постоянной расходной концентрации μ 2 кг/м³ и различных скоростях воздушного потока W.

Исходный гранулометрический состав шамотного порошка:

Размер	
фракции, мм +5,0 -5,0+3,0 -3,0+1,0 -1,0+0,5-0,5+0,2 -0,2	2
Частные	

остатки, %..... 3,1 13,1 44,5 19,6 11,8 7,9

Цель исследования — определение оптимальных режимных и конструктивных параметров работы сепаратора для разделения порошков по границам 0,5 и 3,0 мм.







Рис. 2. Жалюзийная решетка: 1 — направляющая решетки; 2 — пластины

При исследовании угол наклона решетки α изменялся на двух уровнях — 60 и 75°; угол наклона пластин β составлял 15, 30 и 45°; скорость воздушного потока через решетку — от 0,8 до 4,0 м/с. По результатам исследований для различных углов α и β получены зависимости эффективности разделения по критерию Эдера – Майера [2] (рис. 3, *a*, *б*) и границы разделения (рис. 4, *a*, *б*) от скорости воздушного потока.

Из полученных зависимостей следует, что для фракционирования с максимальной эффективностью для различных границ разделения имеются оптимальные углы наклона пластин и решетки классификатора. Так, для разделения шамотного порошка по граничному зерну 0,5 мм наиболее эффективной является конструкция аппарата с углом наклона решетки $\alpha = 75^{\circ}$ при угле наклона пластин $\beta = 45^{\circ}$. В этом случае необходимая скорость воздушного потока составит 0,8 м/с, а эффективность разделения по критерию Эдера – Майера $\chi_{75/25} = 54 \%$.

Эффективное разделение шамотного порошка по границе 3,0 мм требует наклона решетки на 60° при угле наклона пластин 30°. Необходимая скорость потока W = 3,9 м/с, а эффективность разделения $\chi_{75/25} = 55$ %.

При проведении контрольных опытов на оптимальных углах наклона пластин и решетки пневмоклассификатора были получены следующие результаты. При разделении по границе 0,5 мм (W = 0,8 м/с, $\alpha = 75^{\circ}$, $\beta = 45^{\circ}$) выход фракции крупнее 0,5 мм составил 72 % с загрязнением классами менее 0,5 мм не более 5 %.

При разделении по граничному зерну 3,0 мм (W = 3,9 м/с, $\alpha = 60^{\circ}$, $\beta = 30^{\circ}$) выход классов < 3 мм равен 68 % с загрязнением крупными зернами 7 %.

Таким образом, по результатам исследований получены оптимальные параметры поперечнопоточного классификатора, обеспечивающего эффективное разделение шамотного порошка по границам 0,5 и 3,0 мм. Данный классификатор обладает простотой конструкции, надежен в эксплуатации и не выделяет пыль в окружающую среду.



Рис. 3. Зависимость эффективности разделения по критерию Эдера – Майера от скорости воздушного потока при углах наклона решетки α = 60° (*a*) и α = 75° (*б*). Угол β, град: ◊ — 15; △ — 30; × — 45



Рис. 4. Зависимость границы разделения от скорости воздушного потока при угле наклона решетки α = 60° (*a*) и α = 75° (*б*). Угол β, град: ◊ — 15; □ — 30; △ — 45

Библиографический список

1. *Пономарёв, В. Б.* Пневматическая сепарация никелевых шлаков для получения абразивов / *В. Б. Пономарев* // Междунар. науч.-иссл. журн. — 2013. — № 10, ч. 2. — С. 69-70.

2. *Кирсанов, В. А.* Научные основы и принципы совершенствования процессов и аппаратов каскадной пневмоклассификации сыпучих материалов : дис. ... д. т. н. / *Кирсанов В. А.* — Новочеркасск, 2005. ■

> Получено 08.04.14 © В. Б. Пономарёв, 2014 г.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

И. Демидова-Буйзинене, д. т. н. И. Пундиене (🖂)

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2:666.762.1].001.5 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ДЕФЛОКУЛЯНТА НА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Представлены результаты рентгенографических исследований цементной матрицы с добавкой композиции из двух дефлокулянтов — триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира после твердения и термообработки при температурах 60–110 °C. Оценено влияние композиционного дефлокулянта на изменения физико-механических свойств и термостойкость бетонов после обжига при 1000 и 1200 °C.

Ключевые слова: композиционный дефлокулянт, гидратация, прочность, среднецементный жаростойкий бетон.

введение

звестно, что можно влиять на процесс гидра-Тации, реологические и физико-химические свойства бетона, комбинируя различные дефлокулянты, так как их действие проявляется в разное время гидратации. Например, при совместном применении карбоната лития и трицитрата натрия (ускорителя и замедлителя процесса) оба дефлокулянта не ингибируют действия друг друга и проявляют свои свойства в разные сроки гидратации. Трицитрат натрия продлевает живучесть теста, а карбонат лития, хотя и способствует расслоению теста, сокращает время схватывания [1]. Совместное действие дефлокулянтов трицитрата натрия и Melment F10 позволяет регулировать реологические свойства цементного теста в течение определенного времени, причем трицитрат натрия обеспечивает растекаемость теста в ранние сроки, a Melment F10 обеспечивает высокую растекаемость в более поздние сроки. То же происходит и при комбинации трицитрата натрия и триполифосфата натрия, или Darvan 7S и Melment F10, хотя для достижения нужного эффекта количество дефлокулянта должно быть значительное (0,5 %). Трицитрат натрия действует достаточно быстро, но имеет очень узкий диапазон дозирования (не более 0,08 %). Поэтому для улучшения растекаемости или коррекции времени схватывания теста рекомендуется использовать композиции трицитрата натрия с одним из следующих де-

> ⊠ И. Пундиене E-mail: ina.pundiene@gmail.com

флокулянтов: триполифосфатом натрия, Melment F10, Darvan 7S или Migly 100 [1, 2].

применение триполифосфа-Совместное та натрия и лимонной кислоты обеспечивает текучесть бетонной смеси с добавкой микрокремнезема при низкой водопотребности. В растворе триполифосфат натрия образует тончайшую пленку с отрицательным зарядом на поверхности зерен цемента, которая вызывает взаимное отталкивание частии. Одновременно снижается адсорбция ультрадисперсных частиц микрокремнезема, также обладающих отрицательным зарядом. Лимонная кислота снижает щелочность раствора триполифосфата натрия, усиливая его диспергирующие свойства, причем количество ее менее 0,012 мас. % не оказывает положительного влияния на реологические свойства, а избыток (более 0,015 мас. %) ухудшает процесс твердения бетона [2].

На том же принципе основывается взаимодействие гексаметафосфата натрия и борной кислоты или карбоната натрия, Darvan 7S и борной кислоты [3]. Хорошо известно, что нитрат кальция является ускорителем, а лимонная кислота — замедлителем процесса гидратации, но их композиция позволяет замедлить процесс гидратации, продлить и уменьшить тепловыделение. Подобное взаимодействие замечено при совместном применении нитрата кальция с винной кислотой [4]. Применение добавки карбамида тормозит процесс гидратации и уменьшает количество ваыделевшегося тепла. Однако при совместном применении карбамида с нитратом кальция ускоряются процессы начала схватывания, но не меняются сроки конца схватывания. Ранее проведенными нами исследованиями

было установлено [5-7], что при помощи добавки из двух дефлокулянтов (триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира Castament FS-20) можно регулировать реологию теста и формирование структуры среднецементного жаростойкого бетона с муллитовым заполнителем и добавкой микрокремнезема.

Использование добавки Castament FS-20 в композитном дефлокулянте делит процесс гидратации на 3 этапа (при использовании триполифосфата натрия замечено только два этапа). Установлено, что применение добавки из двух дефлокулянтов в конечном итоге приводит к значительному увеличению предела прочности при сжатии материала после сушки (140-160 МПа) и обжига. Этот показатель почти в 2 раза превышает предел прочности при сжатии бетонов с одним из дефлокулянтов (60-90 МПа). Исследованиями установлено, что именно во время сушки проявляется взаимодействие обоих дефлокулянтов и происходит набор прочности образцов бетона. Однако более точный механизм набора прочности остается невыясненным. Очевидно, что композитный дефлокулянт меняет ход гидратации в системе цемент – микрокремнезем и способствует образованию новых структур.

Исследованиям гидратации алюминатного цемента и микрокремнезема и образования минерала стратлингита посвящено немало публикаций, например [8, 9]. Исследователи считают, что его образование сдерживает падение прочности в образцах в процессе выдержки и сушки, когда происходит конверсия гексагональных кристаллогидратов в их кубическую форму, что при дальнейшем обжиге минимизирует кристаллизацию СА и увеличивает образование минералов C₂AS и CAS₂ при более низких температурах [10–14]. Некоторые исследователи считают, что минерал стратлингит в процессе обжига переходит только в геленит CAS₂ [11, 13, 15]. При комнатной температуре 20 °C [16] в процессе гидратации алюминатного цемента с микрокремнеземом в течение 3 сут образуются только кристаллогидраты типа $(C-A-H_n)$. Возникновение структур CASH_n фиксируется только на вторые-третьи сутки твердения при 40 °C [8, 10]. Как видно, образование стратлингита происходит при определенных условиях — длительная выдержка во влажных условиях [8, 13, 17-19] или повышенная примерно до 65 °С температура [10, 20].

Данные о влиянии pH на процесс образования стратлингита противоречивые. Некоторые исследователи считают [19, 21], что при высоких значениях pH среды микрокремнезем реагирует с минералами цемента с образованием силикатов. Эта реакция ускоряется в присутствии повышенного количества ионов щелочных металлов, которые могут выступать в качестве катализатора, активирующего поверхность микрокремнезема. Силикатные анионы затем реагируют с гидратированными алюминатами кальция с образованием стратлингита. Но данные [22] показывают обратное, и исследователи пришли к заключению, что стратлингит образуется в системах глиноземистого цемента с микрокремнеземом при низких значениях рН. Проведенный обзор дает представление о том, что образование стратлингита в системе цемент – микрокремнезем сложный процесс. В связи с этим возможность получения стратлингита без дополнительных специальных условий, только применяя добавку из двух дефлокулянтов, — актуальна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований были использованы следующие материалы: микрокремнезем (SiO₂ 96,1 %) марки RW-Fuller (MK), средний размер частиц которого около 150 нм; глиноземистый цемент Gorkal-70 (Г70) с содержанием Al₂O₃ не менее 70 %, шамотный заполнитель фракции 0-10 мм, который изготавливали из шамотного кирпича марки ША (Al₂O₃ ≥30 %) путем дробления и рассева на ситах; дефлокулянты Castament FS 20 (FS) и безводный триполифосфат натрия Na₅P₃O₁₀ технический (NT).

Для калориметрических и рентгенографических исследований были приготовлены образцы цементной матрицы 7 составов из Г70 и МК при соотношении 2,33 : 1, в образцах менялись только количество и соотношение дефлокулянта. Соотношение дистиллированной воды и твердого компонента было постоянным и составляло 0,27. Размер образцов для рентгенографических исследований был выбран такой же, как и для образцов бетона (70×70×70 мм). В образцах с одиночными NT или FS-20 их количество составляло 0,3 % от количества твердого компонента. В образцах с добавкой из двух дефлокулянтов (далее композиционный дефлокулянт или КД) их общее количество не превышало 0,3 % для удобства сравнения с результатами, полученными при введении отдельных дефлокулянтов (кроме составов для калориметрических исследований). Составы были обозначены NT0,1 + FS0,1 (соотношение дефлокулянтов 1 : 1), NT0,1 + FS0,2 (1:2), NT0,2 + FS0,1 (2:1), NT0,1 + FS0,3 (1:3) и NT0,3 + FS0,1 (3 : 1).

Калориметрический анализ проводили калориметром TONICAL. Масса образца цементной матрицы 100 г. Дефлокулянты заранее были растворены в дистиллированной воде.

Рентгенофазовый анализ проводили рентгенодифрактометром ДРОН-7, антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение — 30 кВ, анодный ток 12 мА. Для расшифровки пиков пользовались базой данных ICDD. Количественные изменения минералов в образцах цементной матрицы после твердения в течение
1 сут и затем сушки в течение 1 сут при 60, 80 и 110 °С оценивали по высоте пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала на рентгенограмме.

Для сравнения характеристик среднецементных бетонов было приготовлено 5 образцов бетона, различающихся между собой только количеством и соотношением дефлокулянтов. Состав исследованных бетонов, мас. %: Г70 10, МК 5, дисперсный шамот 20, шамотный заполнитель фракции 0–10 мм 65. Количество одиночных добавок NT и FS составляло 0,3 %, а воды 7,6 % (сверх 100 % сухих компонентов). В составах с добавкой КД их общее количество не превышало 0,3 %, менялись лишь соотношения: NT0,1 + FS0,1 (соотношение дефлокулянтов 1 : 1), NT0,1 + FS0,2 (1 : 2), NT0,2 + + FS0,1 (2 : 1), причем количество воды было менее 7 % (сверх 100 % сухих компонентов).

Для исследований структуры образцов материала использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM -7600F JEOL.

Приготовление и обработка образцов бетона, определение показателей основных физикомеханических свойств проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 20910 и LST EN 1402. Скорость прохождения ультразвукового импульса в образцах определяли прибором «Pundit 7».

Предел прочности при сжатии жаростойкого бетона после 3 сут определяли с помощью гидравлического пресса ALPHA3-3000 S. Испытания проводили в соответствии с требованиями LST EN 12390-3:2009. Термические циклы с нагревом до 800 °C и охлаждением между двумя водоохлаждаемыми металлическими плитами проводили с образцами размерами 40×40×160 мм. После 1, 3 и 7 термоциклов определяли скорость ультразвука (УЗИ).

Калориметрические исследования цементных матриц показали, что одиночные дефлокулянты NT и FS по-разному влияют на процесс гидратации: NT увеличивает скорость протекания гидратационных процессов, что выражается в ускорении наступления основного эффекта и увеличении скорости тепловыделения; FS обладает противоположным эффектом — замедляет процесс гидратации, уменьшает выделение тепла, гидратация проходит в два этапа (рис. 1). Композиционный дефлокулянт позволяет регулировать процесс гидратации. По сравнению с составом, в котором соотношение FS и NT 1 : 1, в составе матрицы с увеличенным до 2 : 1 и 3 : 1 количеством FS наступление основного эффекта замедляется на 2,5 и 4,5 ч. Количество выделенного тепла в матрице при соотношении в КД 1 : 1 около 14 Вт/кг, при 2 : 1 — 12 Вт/кг, при 3 : : 1 — 8 Вт/кг, в матрице с одиночным FS — 8 Вт/кг. Однако в сравнении с матрицей с одиночным FS при увеличении его количества в КД увеличивается тепловыделение и ускоряется наступление основного эффекта тепловыделения.

Увеличение количества NT в матрице с КД до 2 : 1 и 3 : 1 в сравнении с составом, где соотношение 1 : 1, позволяет ускорить наступление основного эффекта тепловыделения на 2–2,5 ч с незначительным уменьшением выделенного тепла.

По сравнению с количеством выделенного тепла в матрице с одиночным NT (18 Вт/кг) его увеличение в КД до 2 : 1 ведет к уменьшению выделенного тепла примерно до 14 Вт/кг, а увеличение соотношения до 3 : 1 не меняет количество выделенного тепла (14 Вт/кг). Необходимо отметить, что увеличение количества NT практически не влияет на сроки проявления основного эффекта тепловыделения, но выделяется меньше тепла.

Данные тенденции можно объяснить тем, что в водном растворе NT образует на поверхности частицы цемента пленку, вследствие чего поверхность частиц цемента меняет заряд [23]. За счет образования двойного электрического слоя на поверхности частиц цемента уменьшается адсорбция воды. В дальнейшем нестабильные соединения NT и цементных минералов начинают распадаться, при этом высвобождается поверхность цементных частиц для реакции с FS.

Castament FS 20 принадлежит к группе поликарбоксилатов (РСЕ) пластификаторов, действующих по принципу электростерической стабилизации — комбинации электростатической и стерической стабилизации. Стерическая стабилизация возникает за счет специфики структу-



Рис. 1. Скорость выделения тепла в зависимости от изменения количества дефлокулянта FS (*a*) и NT (*б*) в матрице

72

ры полимера — боковых цепей различной длины (структура «расчески»). Такая структура создает вокруг цементных частиц неравномерный адсорбционный слой, и поэтому уменьшается взаимное трение частиц. В структуре Castament FS 20 имеются анионные и неионогенные боковые цепи, адсорбирующиеся частицами цемента. За счет этого возникает электростатический эффект, ведущий к взаимному отталкиванию частиц [24]. Описанное электростерическое отталкивание приводит к тому, что замедляется процесс гидратации.

Результаты рентгенографических исследований образцов цементной матрицы с одиночными дефлокулянтами после твердения 1 сут при 20 °С показали (рис. 2 и 3), что в образцах присутствуют минералы СА, СА₂, САН₁₀ и С₂АН₈, причем в образце с NT преобладает САН₁₀, а в образце с FS — С₂АН₈.

В образцах с КД присутствуют минералы САН₁₀ и незначительное количество C_2AH_8 . Увеличение содержания NT в образцах ведет к уменьшению количества C_2AH_8 и увеличению количества непрореагировавшего минерала СА. При увеличении содержания FS в образцах с КД количество непрореагировавшего СА незначительно уменьшается, а C_2AH_8 по сравнению с САН₁₀ возрастает. В образцах с КД увеличение содержания NT ведет к уменьшению, а увеличение содержания FS к увеличению количества C_2AH_8 .

Возможно, это связано как со свойствами дефлокулянтов в водной среде (для NT щелочная,



Рис. 2. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 20 °C от вводимых дефлокулянтов: ■ — CAH₁₀; 🕲 — C₂AH₈; □ — CA

для FS кислотная), так и с тем, что с увеличением содержания каждого из дефлокулянтов влияние каждого из них на темп гидратации возрастает, и процесс образования продуктов гидратации изменяется. При преобладании NT молекулы воды имеют более свободный доступ к частицам цемента, блокирующий двойной электрический слой быстро разрушается и образуется САН₁₀. При преобладании FS частицы цемента блокируются более долгий срок, молекулы воды медленно проникают к частицам цемента и при недостатке воды преобладает образование C₂AH₈.

После термообработки при 60 °С (рис. 4, 5) в образцах всех составов заметно уменьшается количество СА, в образцах с КД наряду с С₂АН₈,



Рис. 3. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 20 °C: С — СА; H — СА₂; Y — С₂АН₈; О — САН₁₀



Рис. 4. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 60 °C от вводимых дефлокулянтов: 🖾 — CAH₁₀; ■ — C₂AH₈; □ — CA; ■ — C₃AH₆; 🔅 — AH₃; ■ — стратлингит



Рис. 5. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 60 °C: С — CA; $H - CA_2$; $Y - C_2AH_8$; O — CAH₁₀; A — AH₃; Z — C₃AH₆; St — стратлингит C₂ASH₈

 C_3AH_6 , AH_3 и стратлингитом C_2ASH_8 все еще наблюдается образование CAH_{10} . В образце с одиночным FS минерала CA значительно меньше, чем в образце с NT, а продуктов гидратации C_3AH_6 и AH_3 образуется значительно больше. При увеличении количества FS в образцах с KД C_2AH_8 и CAH_10 образуется мало, наблюдается тенденция преобладания C_3AH_6 , количество AH_3 и стратлингита уменьшается.

В образцах с КД с преобладанием NT присутствуют C_2AH_8 , CAH_{10} , C_3AH_6 , AH_3 и стратлингит. При увеличении в образцах содержания NT растет количество AH_3 , а количество C_3AH_6 и стратлингита уменьшается.

Следует отметить, что минералы C_3AH_6 и стратлингит в образцах с FS образуются интенсивнее, чем в образцах с преобладанием NT. При увеличении содержания NT в составе соотношение минералов C_3AH_6 и AH_3 значительно меняется — от 1 : 1 до 1 : 2, что означает создание более плотной структуры. При увеличении содержания FS в составе изменения соотношения минералов C_3AH_6 и AH_3 незначительные — от 1 : 1 до 1 : 0,7.

После термообработки при 80 °С (рис. 6, 7) только в образцах с КД (соотношение не менее 2:1) наблюдается С₂АН₈, причем в образцах с преобладанием NT его заметно больше. Это свидетельствует в пользу того, что в образцах с КД темп гидратации иной, несколько более медленный и образующиеся продукты гидратации вносят свой вклад в создание структурного каркаса матрицы. Также заметно уменьшение образования стратлингита во всех составах и увеличение интенсивности пика СА в составах с преобладанием NT.

После сушки при 110 °С количество продуктов гидратации уменьшается, а количество СА



Рис. 6. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 80 °C от вводимых дефлокулянтов: ■ — C₂AH₈; □ — CA; ■ — C₃AH₆; ※ — AH₃; ■ — стратлингит



Рис. 7. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (*a*) и FS (б) после выдержки при 80 °C: С — CA; $H - CA_2$; $Y - C_2AH_8$; О — CAH₁₀; $A - AH_3$; Z — C₃AH₆; St — стратлингит C₂ASH₈

растет, особенно в образцах с преобладанием FS. Наибольшее количество продуктов гидратации наблюдается в образцах NT0,1 + FS0,1 и NT0,2 + FS0,1, в которых еще фиксируется стратлингит. В составах, где соотношения FS и NT увеличены до 3 : 1, количество продуктов гидратации резко снижается вследствие кристаллизации CA.

Подводя итоги, можно сказать, что при введении FS в КД снижается щелочность среды, соз-

74

даются предпосылки для образования C₂AH₈ как основного продукта гидратации и дальнейшей кристаллизации стратлингита. При введении NT в КД появляется возможность кристаллизации CAH₁₀, который создает предпосылки медленного дополнительного образования стратлингита (переходит в C₂AH₈ и далее в стратлингит). В процессе температурной обработки в образцах с КД оба дефлокулянта дополняют друг друга, но при соотношениях не более 2 : 1, и создают условия для более активной поэтапной гидратации, вследствие чего образующиеся кристаллогидраты (в том числе и стратлингит) дополняют и упрочняют структурный каркас матрицы.

Исследования прочности при сжатии образцов среднецементного жаростойкого бетона (рис. 8) после 3 сут твердения, сушки (60-110 °C) и обжига при 1000 и 1200 °C показали, что для образцов с КД обработка при 60-110 °С позволила увеличить их предел прочности при сжатии σ_{cm} примерно в 2 раза — от 50-70 до 100-125 MПа. В образцах с одиночным NT прочность после обработки при тех же температурах возросла на 37 % — от 45 до 62 МПа, а в образцах с одиночным FS примерно в 2,2 раза — от 28 до 63 МПа. Сравнивая результаты, полученные при исследовании образцов с одиночными дефлокулянтами, с результатами для образцов с КД, можно утверждать, что использование КД позволяет достичь более высокой прочности материала при сжатии. В образцах с КД образуется меньше С₃АН₆ и больше стратлингита. Вероятно, это вызывает уменьшение пористости и увеличение прочности. В зависимости от соотношения NT и FS в KД после сушки при 110 °C σ_{сж} образцов с одиночными NT и FS составляет 50-62 % предела прочности при сжатии образцов с КД. В образцах с КД при соотношении FS : NT = 2 : 1 явно прослеживается тенденция уменьшения σ_{сж} в сравнении с этим показателем образцов, в которых соотношение FS : NT было равно 1 : 2 и 1:1, что также можно объяснить более высоким содержанием С₃АН₆ в матрице и меньшим количеством стратлингита. После обжига при 1000 °С σ_{сж} образцов с одиночными FS и NT возрастает, в образцах с КД практически не отличается от предела прочности при сжатии после сушки при 110 °С. После обжига при 1200 °С прочность образцов всех составов, кроме образцов с одиночным NT и с КД при соотношении FS : NT = 2 : : 1, несколько уменьшается. В образцах с одиночным NT и с КД при соотношении FS : NT = 2 : 1 этот показатель снижается значительно.

Оценка термостойкости образцов бетонов (рис. 9) по скорости ультразвука (УЗИ) в образцах после 1-го, 3-го и 7-го термоциклов показала, что образцы с КД имеют преимущество перед образцами с одиночными дефлокулянтами. Наибольшее падение УЗИ в образцах происходит после 1-го и 3-го циклов. Очевидно, что образцы



Рис. 8. Предел прочности при сжатии образцов после твердения при 20 °C, термообработки при 60–110 °C и обжига при 1000–1200 °C



Рис. 9. Измерение УЗИ в образцах бетона с КД и одиночными NT и FS после обжига при 800 °С и проведения термических циклов

с NT подвержены большей деструкции, чем образцы с FS, скорость УЗИ в них уменьшается на 37 % в сравнении с результатами, полученными после обжига образцов при 800 °C, а в образцах с FS на 27 %. В образцах с КД падение скорости УЗИ меньше: в образцах NT0,1 + FS0,1 и NT0,1 + + FS0,2 скорость УЗИ снизилась на 23 %, а в образцах NT0,2 + FS0,1 на 32 %. Это свидетельствует о том, что образцы с КД меньше подвержены процессам деструкции, чем образцы с одиночными дефлокулянтами. Увеличение количества NT в композиционном дефлокулянте отрицательно влияет на термическую стойкость образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Калориметрические исследования цементных матриц, состоящих из глиноземистого цемента и микрокремнезема при соотношении 2,33 : 1,00 и добавок дефлокулянтов, показали, что одиночные дефлокулянты NT и FS обладают противоположным влиянием на процесс гидратации: FS замедляет процесс гидратации, уменьшает выделение тепла; NT увеличивает скорость гидратации и тепловыделения. Композиция дефлокулянтов позволяет регулировать процесс гидратации. По сравнению с результатами, полученными при введении одиночного FS, увеличение количества FS в КД позволяет ускорить и увеличить тепловыделение и наступление основного эффекта. Увеличение количества NT в КД по сравнению с результатами, полученными при введении одиночного NT, практически не влияет на сроки проявления основного эффекта тепловыделения, однако уменьшает количество выделенного тепла в матрице. Такой ход гидратации создает предпосылки для получения определенного состава продуктов гидратации. В матрице с одиночным NT после твердения при 20 °С преобладает минерал САН₁₀, а в матрице с одиночным FS минерал С₂АН₈. В процессе температурной обработки оба дефлокулянта в образцах с КД дополняют друг друга (но при соотношениях не более 2 : 1) и создают условия для более полной гидратации, вследствие чего образующиеся кристаллогидраты, и в том числе стратлингит, дополняют и упрочняют структурный каркас матрицы. Увеличение содержания NT в составе значительно меняет соотношение минералов C_3AH_6 и AH_3 — от 1 : 1 до 1 : 2. При увеличении содержания FS изменения соотношения минералов С₃АН₆ и АН₃ незначительные — от 1 : 1 до 1 : 0,7.

Библиографический список

1. *Bier, T.* Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement / *T. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, C. Marcelon //* presented at the UNITECR, Japan, 1995.

2. Пат. 2331617 РФ. Огнеупорная бетонная смесь / Дунаева М. Н., Гришпун Е. М., Гороховский А. М. — № 2006128675/03 ; заявл. 07.08.06 ; опубл. 20.08.08.

3. **Valdielievre**, **B**. Application of calcium luminate cement (CAC) to dense low water demand refractory castables / *B*. *Valdielievre*, *C*. *Wohrmeyer*, *C*. *Parr* // Presented at 9th India int. refractories congress, 2012.

4. *Justnes, H.* Hardening retarders for massive concrete / *H. Justnes, F. Wuyts, D. Van Gemert //* 5th Int. Conf. on high performance concrete location. — Manaus, Brazil, 18–20 June 2008.

5. **Пундиене, И.** Влияние композиционного дефлокулянта на свойства среднецементного жаростойкого бетона / И. Пундиене, В. Антонович, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 45-48.

Pundiené, I. Effect of composite deffloculant on the properties of medium-cement heat-resistance concrete / I. Pundiené, V. Antonovich, R. Stonis // Refractories and Industrial Ceramics. -2009. - Vol. 50, \mathbb{N} 6. - P. 441–444.

6. **Pundienė, I.** The influence of hybrid deffloculant on hardering process of refractory MCC-type castables / *I. Pundienė, V. Antonovich, R. Stonis* // Ceemic Materials. – 2010. – Vol. 62, № 3. – P. 382–385.

7. **Pundiene**, **I.** Development of refractory concrete for extreme conditions / *I. Pundienė*, *A. Antonovich*, *R. Stonys* [et al.] // 15th Baltic conference on silicate materials (BaltSilica), 23-25 May 2011, Riga, Latvia. IOP Минеральный состав образцов бетона с КД позволяет достичь более высокого предела прочности при сжатии за счет изменения соотношения минералов C_3AH_6 и AH_3 и стратлингита. Установлено, что σ_{cx} образцов с КД после сушки и обжига при 1000 и 1200 °С примерно в 2 раза выше, чем у образцов с одиночными дефлокулянтами NT и FS.

Исследования термостойкости бетонов показали, что образцы с КД меньше, чем образцы с одиночными дефлокулянтами, подвержены процессам деструкции. Установлено, что образцы бетона с КД, в котором преобладает NT, имеют более плотную структуру и поэтому подвержены деструкции в течение 1-го и 3-го термоциклов в большей мере, чем образцы, в которых преобладает FS.

Обобщая результаты, можно утверждать, что использование КД с различным соотношением добавок NT и FS регулирует процесс гидратации в желаемом направлении и в конечном счете физико-механические свойства бетона. Важно отметить, что общая сумма одиночных дефлокулянтов в КД не должна превышать 0,3 %, а рекомендуемое оптимальное соотношение одиночных дефлокулянтов FS и NT для исследованного состава жаростойкого бетона 1 : 1.

Conference Series: Materials Science and Engineering Bristol : IOP Publishing Ltd. (IOP Conference Series: Materials science and engineering, 25, 1757-8981). ISSN 1757-8981. — 2011. — Vol. 25. — P. 1–9.

8. *Fu*, *Y*. Mechanisms of stratlingite formation in high alumina cement-siliceous material systems / *Y*. *Fu*, *J*. *Ding*, *J*. *J*. *Beaudoin* // Accepted for proc. 2nd CANMET/ ACI Intl. Sym., Las Vegas, USA, June 11–14, 1995.

9. **Ding**, **J**. Stratlingite formation in high alumina cement – zeolite systems / J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin // Submitted to Adv. in Cem. Res. for publication, 1995.

10. **Peng, H.** Influence of microsilica on properties of bauxitebased castables / *H. Peng, B. Myhre, J.-O. Roszinski //* Presented at the Fifth Int. Simp. on Refractories (ISR 2007). — Beijing, China, April 11–12, 2007.

11. *Hundere, A.* Substitution of reactive alumina with microsilica in low-cement and ultra low cement castables / *A. Hundere, B. Mihre //* presented at UNITECR 97 in New Orlean, USA, Nov. 4–8, 1997. — P. 7.

12. *Monsen, B.* Effect of microsilica on physical properties and mineralogical composition of refractory concretes published in advances in ceramics / *B. Monsen, A. Seltveit* // New Developments in Monolithic Refractories. — 1984. — Vol. 13.

13. **Myhre, B.** The use microsilica in refractory castables / B. Myhre, B. Sandberg // Elkem Materials A/S. https:// www.elkem.com/Global/ESM/support/technical-papers/ refractories/37-The%20Use%20of%20Microsilica%20 in%20Refractory%20Castables.pdf.

14. **Midgley, H. G.** Formation of stratlingite, $2CaO\cdot SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$, in relation to the hydration of high alumina cement / H. G. Midgley, R. P. Bhaskara //

Cement and Concrete Research. — 1978. — Vol. 8, Issue 2. — P. 169–172.

15. *Palou, M.* Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of sab cements / *M. Palou, J. Majling, M. Dovál*' [et al.] // Ceramics – Silikáty. — 2005. — Vol. 49, № 4. — P. 230–236.

16. **Bentsen, S.** Effect of elkem microsilica on conversion of HAC / S. Bentsen, A. Seltveit, B. Sandberg // Presented at the Midgley Symposium on Calcium Aluminate Cement, London, 9–11 July, 1990.

17. **Ding, J.** Stratlingite formation in high alumina cement – silica fume systems: significance of sodium ions / J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin // Cement and Concrete Research. — 1995. — Vol. 25, № 6. — P. 1311–1319.

18. **Ding**, **J**. Study of hydration mechanisms in the high alumina cement - sodium silicate system / J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin // Cement and Concrete Research. — 1996. — Vol. 26, \mathbb{N} 5. — P. 799–804.

19. **Monosi, S.** Materials and structures/matriaux et constructions / S. Monosi, R. Troli, L. Coppola [et al.] // Materials and Structures. — 1996. — Vol. 29. — P. 639–644.

20. *Ding, J.* Effect of different inorganic salts / alkali on conversion-prevention in high alumina cement products / *J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin* // Advanced Cement Based Materials. — 1996. — № 4. — P. 43–47.

21. *Edmonds, R. N.* The hidratation of mixtures of monoclcium aliuminate and blastfurnace slag / *R. N. Edmonds, A. J. Majumdar* // Cement and Cocrete Research. — 1989. — Vol. 19, Issue 5. — P. 779–782.

22. *García Calvo, J. L.* Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression /*J. L. García Calvo, M. C. Alonso, A. Hidalgo* [et al.] // Cement and Concrete Research. — 2013, — Vol. 51. — P. 67–77.

23. **Гоберис, С.** Исследование влияния триполифосфата натрия на свойства среднецементного жаростойкого бетона на цементе Gorkal-40 / *С. Гоберис, И. Пундиене, В. Антонович //* Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — Р. 32–37.

Goberis, S. The effect of sodium tripolyphosfate on the properties of medium-cement refractory castables based on Gorkal-40 cement / *S. Goberis, I. Pundiene, V. Antonovich //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, \mathbb{N} 6. — P. 403–408.

24. *Wutz, K.* Degussa Construction Polymers GmbH, http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=5781&cat_ id=&page_id=2).■

> Получено 28.04.14 © И. Демидова-Буйзинене, И. Пундиене, 2014 г.

К. т. н. М. А. Волосова, д. т. н. С. Н. Григорьев, д. т. н. В. В. Кузин (🖂)

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРНУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКЕ. Часть 2. Действует сосредоточенная сила^{*}

Изучено влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксиднокарбидной керамике под действием сосредоточенной силовой нагрузки. Выявлено значительное влияние покрытия на характеристики, определяющие структурную неоднородность напряжений в керамике. Отмечена необходимость учета структурной неоднородности напряжений при проектировании изделий из оксидно-карбидной керамики с покрытием.

Ключевые слова: керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, сосредоточенная сила, структурный элемент.

введение

ель исследования — анализ влияния покрытия из нитрида титана на напряженнодеформированное состояние структурных

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2014 г., с. 28–31.

> ⊠ B. B. Кузин E-mail: kyzena@post.ru

элементов оксидно-карбидной керамики под действием сосредоточенной силы. Решение этой научной задачи дополнит закономерности влияния силовых нагрузок на напряженнодеформированное состояние керамических материалов, изучение которых проводили в работах [1-4].

Методика выявления и анализа структурной неоднородности напряжений σ₁₁, σ₂₂, σ₁₂ и интенсивности напряжений σ_i в поверхности (поверхностном слое) структурных элементов керамики под действием внешней нагрузки приведена в работе [5]. Более подробно положения этой методики изложены в работах [6–9]. Анализ влияния других схем внешнего нагружения будет приведен в следующих статьях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пластина из оксидно-карбидной керамики без покрытия (система (TiC-MgO-Al₂O₃)-CЧ32) и пластина с покрытием из нитрида титана толщиной 5 мкм (система (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32) под действием сосредоточенной силы F, действующей под углом β , деформируются по схеме, показанной на рис. 1. Зерно из исходного положения 3 опускается вниз и выдавливается из каркаса, занимая положение 3¹. Для наглядности на рис. 1 стрелкой показана траектория перемещения KT1 из исходного положения l в деформированное положение l^1 , а также значения ее горизонтальных u^1 и вертикальных v^1 перемещений. Видно, что наибольшие перемещения KT1 происходят в вертикальном направлении.

Характер изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в КТ поверхностей разных структурных элементов керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧЗ2 и (TiC-MgO-Al₂O₃)-(TiN)-СЧЗ2 под действием сосредоточенной силы F = 0.01 H ($\beta = 45^{\circ}$) представлен на рис. 2–5. Последовательно рассмотрим полученные результаты применительно к каждой поверхности и системе.

В КТ поверхности зерна системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32 формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 79,2 МПа — от 64,9 в КТ24 до –14,3 МПа в КТ20 при их среднем значении (с учетом знака) $\sigma_{cp} = 13,5$ МПа и стандартном отклонении s = 27,5 МПа (см. рис. 2, a). Эти напряжения 4 раза изменяют знак: первый раз — между КТ8 и КТ9 и 3 раза между КТ16 и КТ21. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 298,5 МПа — от 39,5 в КТ2



Рис. 1. Примеры схемы деформации системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 под действием сосредоточенной силы $F = 0,01 \text{ H} (\beta = 45^{\circ})$

до –259 МПа в КТ20 при $\sigma_{cp} = -37,5$ МПа и s = 70,3 МПа. Кривая 4 раза пересекает нулевую линию: между КТ7 и КТ8, КТ8 и КТ9, КТ9 и КТ10, КТ22 и КТ23. Напряжения σ_{12} в КТ поверхности зерна изменяются в диапазоне 172,4 МПа — от 120,5 в КТ22 до –51,9 МПа в КТ20 при $\sigma_{cp} = 11,6$ МПа и s = 31,7 МПа. Зафиксировано четырехкратное изменение знака этих напряжений: между КТ1 и КТ2, КТ8 и КТ9, КТ17 и КТ18, КТ20 и КТ21. Интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхности



Рис. 2. Напряжения в КТ поверхности зерна керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-CЧ32 (*a*) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (б) под действием F = 0,01 H ($\beta = 45^{\circ}$)



Рис. 3. Напряжения в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-CH32 (*a*) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CH32 (*б*), под действием F = 0,01 H ($\beta = 45^{\circ}$)



Рис. 4. Напряжения в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-CH32 (*a*) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CH32 (*б*), под действием F = 0,01 H ($\beta = 45^{\circ}$)



Рис. 5. Напряжения в КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-CЧ32 (*a*) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (*б*), под действием F = 0,01 H ($\beta = 45^{\circ}$)

зерна изменяется в диапазоне 305,6 МПа — от 0,6 МПа в КТ2 до -305 МПа в КТ20 при $\sigma_{cp} = 85,1$ МПа и s = 80,1 МПа. Изменение значений интенсивности напряжений σ_i в КТ поверхности зерна имеет достаточно стабильный характер и характеризуется тремя участками. На первом участке между КТ1 и КТ8 зафиксировано равномерное уменьшение σ_i от 64,6 до минимального значения 0,6 МПа; на втором участке между КТ8 и КТ21 — достаточно стабильное увеличение σ_i до максимального значения 305 МПа; на третьем участке между КТ21 и КТ24 — резкое уменьшение до 62,7 МПа.

В КТ поверхности зерна системы (ТіС-МдО-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (см. рис. 2, б) формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 6,7 МПа — от 2 в КТ17 до –4,7 МПа в КТ9 при о_{ср} = = -1 МПа и s = 2,1 МПа. Эти напряжения 4 раза изменяют знак: первый раз — между КТ5 и КТ6, второй — между КТ16 и КТ17, третий — 2 раза между КТ17 и КТ19, четвертый — между КТ22 и КТ23. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 62,2 МПа — от 13,2 в КТ22 до -49 МПа в КТ10 при σ_{cp} = -12 МПа и s = = 15,8 МПа. Кривая 3 раза пересекает нулевую линию — между КТ5 и КТ6, КТ21 и КТ22, КТ23 и КТ24. Напряжения σ₁₂ в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 27,1 МПа — от 2,2 в КТ5 до 24,9 МПа в КТ22 при σ_{ср} = 10 МПа и *s* = 5,7 МПа. Видно, что эти растягивающие напряжения не изменяют знака. Интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхности зерна этой системы изменяются в диапазоне 60,4 МПа — от 3,9 в КТ5 до 56,5 МПа в КТ19 при σ_{ср} = 24 МПа и *s* = 15,8 МПа. Кривая, характеризующая изменения интенсивности напряжений о_i, так же как и в системе без покрытия, характеризуется 3 участками. На первом участке (между КТ1 и КТ5) зафиксировано равномерное уменьшение σ_i от 14,3 до минимального значения 3,9 МПа; на втором (между КТЗ и КТ19) — достаточно стабильное увеличение σ_i до максимального значения 56,5 МПа; на третьем (между КТ19 и КТ24) — резкое уменьшение до 20 МПа.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32 (см. рис. 3, *a*), формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 86,6 МПа — от 72,2 в КТ26 до –14,4 МПа в КТ34 при $\sigma_{\rm cp}$ = 9,4 МПа и s = 24,6 МПа. Напряжения σ_{11} изменяют знак между КТЗ2 и КТЗ3. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 256,8 МПа — от 152,3 в КТ26 до –104,5 МПа в КТ41 при σ_{ср} = = -17,4 МПа и s = 61,8 МПа. Кривая 1 раз пересекает нулевую линию — между КТЗЗ и КТЗ4. Напряжения σ_{12} в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, изменяются в диапазоне 36,7 МПа — от 26,4 в КТ38 до -10,3 МПа в КТ41 при σ_{ср} = 7,8 МПа и *s* = 12,3 МПа. Зафиксировано трехкратное изменение знака напряжений — между КТ28 и КТ29, КТ32 и КТ33, КТ40 и КТ41. Интенсивность напряжений о_i в КТ этой поверхности изменяется в диапазоне 163,7 МПа — от 3,1 в КТ26 до –160,6 МПа в КТ41 при σ_{cp} = 17,4 МПа и s = 9,8 МПа. Изменение значений интенсивности напряжений о; в поверхности межзеренной фазы. примыкающей к зерну, имеет менее стабильный характер по сравнению с показателями, полученными для зерна, и характеризуется присутствием двух максимумов в КТ26 (σ_i = 160,6 МПа) и КТ41 $(\sigma_i = 102, 5 \text{ M}\Pi \text{a}).$

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (см. рис. 3, б), формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 9 МПа — от 3,3 в КТ26 до -5,7 МПа в КТ34 при σ_{cp} = = -0,3 МПа и s = 3,1 МПа. Напряжения 3 раза изменяют знак: первый раз — между КТ25 и КТ26, второй — между КТЗО и КТЗ5, третий — между КТЗ8 и КТЗ9. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 40,6 МПа — от 14,7 в КТ26 до -25,9 МПа в КТ40 при σ_{ср} = -8,5 МПа и *s* = 12,4 МПа. Кривая 2 раза пересекает нулевую линию — между КТ25 и КТ26, КТ29 и КТЗО. Напряжения σ_{12} во всех КТ этой поверхности имеют растягивающий характер и изменяются в диапазоне 14,2 МПа — от 2,4 в КТЗО до 11,8 МПа в КТ38 при σ_{ср} = 6,9 МПа и *s* = 3,2 МПа. Интенсивность напряжений о, в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, изменяется в диапазоне 35,3 МПа — от 4,3 в КТЗО до 31 МПа в КТ40 при σ_{cp} = 17,4 МПа и s = 9,8 МПа. Кривая характеризуется присутствием четырех участков: на первом (между КТ25 и КТ26) зафиксировано резкое увеличение о_i с 10,8 до 17 МПа; на втором (между КТ26 и КТ30) — плавное уменьшение σ_i до максимального значения σ_{cp} = = 4,3 МПа, на третьем (между КТЗО и КТ40) — стабильное увеличение до максимального значения 31 МПа, на четвертом (между КТ40 и КТ42) — уменьшение до 29,6 МПа.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32 (см. рис. 4, *а*), формируются напряжения σ₁₁, которые изменяются в диапазоне 48,8 МПа — от 37,4 в КТ44 до -11,4 МПа в КТ51 при σ_{ср} = 8,4 МПа и s = 16,4 МПа. Напряжения σ₁₁ изменяют знак 2 раза: первый раз — между КТ49 и КТ50, второй — между КТ56 и КТ57. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 113,2 МПа — от 13,9 в КТ45 до -99,3 МПа в КТ60 при σ_{cp} = -30,8 МПа и s = 35,2 МПа. Кривая 4 раза пересекает нулевую линию: между КТ44 и КТ45, КТ45 и КТ46, КТ46 и КТ47, КТ49 и КТ50. Напряжения σ₁₂ в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, изменяются в диапазоне 40,2 МПа от 24,6 в КТ56 до –15,6 МПа в КТ60 при σ_{ср} = 5,9 МПа и *s* = 13 МПа. Зафиксировано изменение знака этих напряжений между КТ49 и КТ50, а также между КТ59 и КТ60. Интенсивность напряжений оі в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, характеризуется присутствием двух максимумов — в КТ43 (σ_i = = 73 MПа) и в КТ60 (σ_i = 114,7 МПа) в диапазоне 115,8 МПа на фоне $\sigma_i = 47,9$ МПа и стандартного s = 33 МПа. Между этими КТ интенсивность напряжений оі уменьшается до наименьшего значения 1,1 МПа в КТ49.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики системы (TiC- MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (см. рис. 4, б), формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 12 МПа — от 6,5 в КТ59 до -5,5 МПа в КТ48 при σ_{cp} = -0,04 МПа и s = 3,7 МПа. Эти напряжения 3 раза изменяют знак: первый раз между КТ43 и КТ44, второй — между КТ47 и КТ48, третий — между КТ56 и КТ57. Напряжения σ₂₂ в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 26,2 МПа — от 1,1 в КТ45 до -25,1 МПа в КТ59 при σ_{ср} = -9,9 МПа и *s* = 8,7 МПа. Кривая 3 раза пересекает нулевую линию — между КТ44 и КТ45, между КТ45 и КТ46, а также между КТ47 и КТ48. Напряжения σ_{12} во всех КТ этой поверхности имеют растягивающий характер и изменяются в диапазоне 13,2 МПа — от 1,8 в КТ47 до 11,4 МПа в КТ56 и КТ57 при $\sigma_{\rm cp}$ = 6,9 МПа и s = = 3,4 MПа. Интенсивность напряжений σ_i в KT поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, изменяется в диапазоне 35,6 МПа от 3,2 МПа в КТ47 до 32,4 МПа в КТ59 при σ_{ср} = = 16,6 МПа и s = 10 МПа. На кривой, характеризующей изменение σ_i в КТ, зафиксированы два участка: на первом участке (между КТ42 и КТ43) наблюдается уменьшение интенсивности напряжений от σ_i = 14,2 МПа до 3,2 МПа; на втором (между КТ47 и КТ59) — плавное увеличение до максимального значения σ_{ср} = 32,4 МПа.

В КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32 (см. рис. 5, *а*), формируются напряжения σ₁₁, которые изменяются в диапазоне 94,6 МПа — от 77 в КТ61 до -17,6 МПа в КТ78 при σ_{ср} = 10,6 МПа и s = 27,2 МПа. Установлено, что напряжения σ_{11} изменяют знак 1 раз — между КТ68 и КТ69. Напряжение σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 131,9 МПа — от 100,5 в КТ61 до -121,4 МПа в КТ77 при σ_{ср} = -23,7 МПа и s = 55,7 МПа. Кривая 1 раз пересекает нулевую линию — между КТ69 и КТ77. Напряжения σ₁₂ в КТ поверхности матрицы изменяются в диапазоне 33 МПа — от 26,4 в КТ74 до -6,6 МПа в КТ66 при σ_{ср} = 8,3 МПа и s = 12,7 МПа. Зафиксировано трехкратное изменение знака этих напряжений — между КТ63 и КТ64, КТ68 и КТ69, КТ76 и КТ77. Изменение значений интенсивности напряжений σ_i в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, имеет весьма стабильный характер и характеризуется присутствием двух максимумов в крайних КТ61 ($\sigma_i = 102,1$ МПа) и КТ77 (σ_i = 117,2 МПа) в диапазоне 122,9 МПа на фоне среднего значения $\sigma_i = 55,3$ МПа и стандартного отклонения s = 35 МПа.

В КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (см. рис. 5, δ), формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в узком диапазоне 7,2 МПа — от 2,8 в КТ63 до –5,4 МПа в КТ70 при $\sigma_{cp} = 0,7$ МПа и s = 2,9 МПа. Эти напряжения 2 раза меняют знак: первый раз — между

80

КТ66 и КТ67, второй — между КТ76 и КТ77. Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 38 МПа — от 7,5 в КТ61 до -30,5 МПа в КТ78 при σ_{ср} = -9,5 МПа и *s* = 12,3 МПа. Кривая пересекает нулевую линию 1 раз — между КТ65 и КТ66. Напряжение σ_{12} во всех КТ этой поверхности имеет растягивающий характер и изменяется в диапазоне 13,5 МПа — от 1,9 в КТ66 до 11,6 МПа в КТ74 при σ_{ср} = 7 МПа и *s* = 3,5 МПа. Интенсивность напряжений о_і в КТ поверхности межзеренной фазы изменяется в диапазоне 38,6 МПа — от 3,8 в КТ66 до 34,8 МПа в КТ78 при σ_{ср} = = 17,1 МПа и *s* = 11,1 МПа. Кривая характеризуется двумя участками: на первом участке (между КТ61 и КТ66) зафиксировано уменьшение о от 14,3 до 3,8 МПа; на втором (между КТ66 и КТ78) — увеличение ој до максимального значения 34.8 МПа.

Влияние покрытия из нитрида титана на стандартное отклонение значений интенсивности напряжений в КТ поверхности разных структурных элементов двух систем показано на рис. 6. Наибольшее значение стандартного отклонения 80 МПа зафиксировано в КТ поверхности зерна керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-CЧ32, а наименьшее, равное 9,8 МПа, в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32. Покрытие уменьшает стандартное отклонение значений интенсивности напряжений в 5,1, 4,1, 3,3 и 3,2 раза в КТ поверхностей зерна, межзеренной фазы, примыкающей к зерну и матрице, матрицы.

Исследовали влияние сосредоточенной силы на напряжения σ₁₁, σ₂₂, σ₁₂ и интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхностей элементов структуры систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧЗ2 и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-СЧЗ2. Для этого конструкцию последовательно нагружали сосредоточенной силой 0,001, 0,005 и 0,01 H, действующей под



Рис. 6. Стандартное отклонение интенсивности напряжений σ_i в поверхностях зерна (*a*), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (*б*), межзеренной фазы, примыкающей к матрице (*в*) и к межзеренной фазе (*г*) керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧЗ2 (*1*) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧЗ2 (*2*), под действием *F* = 0,01 H (β = 45°)

углом β = 45°. Для анализа использовали следующие КТ: КТ21 в поверхности зерна, КТ26 в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, КТ60 в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, КТ77 в поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе. В этих КТ зафиксированы наибольшие значения оі в каждой из этих поверхностей керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32. В качестве примера на рис. 7 приведены результаты этих численных экспериментов относительно интенсивности напряжений о_і. Видно, что при росте сосредоточенной силы линейно изменяется о_i. Наиболее заметное влияние зафиксировано в поверхностях структурных элементов системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32, наименьшему влиянию подвержена система (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что покрытие TiN толщиной 5 мкм принципиально не изменяет схему деформирования структурных элементов оксиднокарбидной керамики под действием сосредоточенной силы, но благоприятно влияет на напряженно-деформированное состояние их поверхностей. Во-первых, положительный эффект от покрытия заключается в уменьшении максимальных напряжений. В КТ поверхностей зерна, межзеренной фазы, примыкающей к зерну и матрице, и матрицы максимальные значения напряжений о₁₁ уменьшаются в 13,8, 12,6, 5,8 и 14,3 раза, σ₂₂ — в 5,3, 5,9, 4,0 и 4,1 раза, σ₁₂



Рис. 7. Влияние величины сосредоточенной силы F (β = 45°) на интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхностей зерна (1, 1[']), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (2, 2[']), межзеренной фазы, примыкающей к матрице (3, 3[']), матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (4, 4[']) керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-CЧ32 (1-4) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 (1[']-4['])

— в 4,8, 2,21, 2,2 и 2,3 раза, σ_i — в 5,4, 5,2, 3,6 и 3,4 раза соответственно.

Во-вторых, уменьшается уровень неоднородности напряжений в поверхности структурных элементов керамики. В КТ поверхностей зерна, межзеренной фазы, примыкающей к зерну и матрице, и матрицы стандартные отклонения напряжений σ₁₁ уменьшаются в 13,1, 7,9, 4,4 и 9,6 раза; σ_{22} — в 4,5, 5, 4,0 и 4,5 раза, σ_{12} — в 5,6, 3,8, 3,8 и 3,6 раза, σ_i — в 5,1, 4,1, 3,3 и 3,2 раза соответственно. Также уменьшается число смен знака напряжений в КТ поверхности структурных элементов керамики, причем в наибольшей мере это проявляется в отношении напряжений σ₁₂. Установлено, что в КТ поверхностей зерна, межзеренной фазы, примыкающей к зерну и матрице, и матрицы керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧ32 смена знака напряжений произошла 4, 3, 2 и 3 раза соответственно. В КТ поверхностей зерна, межзеренной фазы, примыкающей к матрице, и матрицы керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-CЧ32 смена знака напряжений

Библиографический список

1. **Григорьев, С. Н.** Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 1. — С. 67-71.

Grigor'ev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.

2. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47-51.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 1. Effect of complex mechanical loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 416–419.

3. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 3. Влияние распределенной силовой нагрузки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42-46.

4. **Григорьев, С. Н.** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64-69.

Grigor'ev, S. N. Stress-strain state of a coated nitrideceramic tool / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566. не происходит. Только в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну керамики этой системы, зафиксирована более частая смена знака напряжений по сравнению с керамикой системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-СЧЗ2.

Такое существенное изменение напряженнодеформированного состояния основных структурных элементов позволяет предположить, что изделия из оксидно-карбидной керамики с покрытием из нитрида титана способны выдержать более высокие сосредоточенные силовые нагрузки при эксплуатации, чем изделия из керамики без покрытия. Это обстоятельство необходимо учитывать при проектировании изделий из оксидно-карбидной керамики для заданных условий эксплуатации.

* * *

Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта — RFMEF157614X0012).

5. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 1. Методика исследования / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 28-31.

6. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72-76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.

7. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженнодеформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75-80.

Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

8. *Григорьев, С. Н.* Автоматизированная система термопрочностных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26-31.

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin //* Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

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

Получено 28.05.14 © М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, 2014 г.

К. т. н. А. В. Галахов (🖂)

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

удк 666.3-492.2.046.4 СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. Часть 3. Теоретический анализ процесса спекания в порошковых компактах с неоднородной пористостью*

Представлен обзор публикаций, посвященных теоретическому анализу процесса спекания порошкового компакта с учетом неоднородности упаковки частиц в нем. Применяемые для решения проблемы методы условно разделены на аналитические и численные. Показано, что для получения согласующихся с экспериментальными наблюдениями результатов более широкие возможности можно реализовать, используя численные методы в совокупности с компьютерным моделированием упаковок частиц. Приведены примеры реализации метода применительно к спеканию оксидных керамических материалов.

Ключевые слова: порошковый компакт, структура, неоднородность, спекание, численные методы.

(9)

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ В РАМКАХ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СПЕКАНИЯ

В основе физической теории спекания лежат представления о диффузионном массопереносе в ансамбле контактирующих частиц. Этот массоперенос обусловлен стремлением ансамбля контактирующих частиц порошкового компакта снизить свою поверхностную энергию. В качестве базовых аналитических зависимостей обычно используют уравнения, описывающие массоперенос в окрестности двух контактирующих частиц (рис. 16). Форма этих уравнений была предложена основоположниками теории Я. И. Френкелем [27] и G. С. Кисzinski [28]. Зависимость радиуса шейки контакта x от времени спекания t имеет вид [28]

$$x^2 = \gamma \delta Dr/kT t,$$

где γ — поверхностная энергия; δ — размер атома (период решетки); *D* — коэффициент объемной диффузии мигрирующих атомов; *r* — радиус частиц.

Со времени первой публикации эти уравнения претерпели незначительные изменения,

^{*} Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г., часть 2 — в № 6 за 2014 г., начало части 3 — в № 9 за 2014 г.





Рис. 16. Схема массопереноса в окрестности двух контактирующих частиц [29]

связанные только с геометрией диффузионного массопереноса [29]. Как правило, в этих моделях рассматривается полностью статичная конфигурация из двух частиц правильной формы, обычно описываемая аналитическими кривыми. Применение численной аппроксимации для описания формы контактирующих частиц позволяет распространить такой анализ на конфигурацию с частицами произвольной формы. Такой подход использован в работе [30]. На рис. 17 показаны геометрическая модель объекта, схема аппроксимации его формы и результаты расчетов. Спекающийся объект (см. рис. 17, а) представляет собой две соприкасающиеся частицы цилиндрической формы равного диаметра. Контур области активного массопереноса — межчастичной шейки — аппроксимируется линейными элементами (см. рис. 17, б). Нормальное к контуру перемещение в его локальных точках контролируется зернограничной и поверхностной диффузией. В качестве базовых уравнений, описывающих перемещение контура, использовали уравнения, содержащие физические константы и геометрические характеристики объекта. Для зернограничного массопереноса

$$V_{gb} = (12D_{gb}\delta\gamma_{gb}\Omega)/(kTr^4), \tag{10}$$

где D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии; б — толщина межчастичной границы; γ_{ab}



Рис. 17. Спекание двух частиц произвольной формы: *а* — геометрическая модель объекта; *б* — аппроксимация контура шейки линейными элементами; *в* — трансформация формы межчастичного перешейка при спекании [30]

 удельная энергия границы; Ω — объем мигрирующего атома; r — радиус частиц.

Для поверхностного массопереноса использовали уравнение для перемещения контура в форме

$$V_s = (D_s \gamma_s a^4)/kT, \tag{11}$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; a — размер мигрирующего атома; γ_s — удельная поверхностная энергия.

На рис. 17, в показаны результаты расчетов по модели [30]. Видно, что в процессе спекания непрерывно растет протяженность межчастичной границы. Первоначально сильно изогнутая форма контура шейки постепенно «выпрямляется», принимая в итоге форму, близкую к прямолинейной. Последнее не очень согласуется с известным положением, что для сохранения минимальной поверхностной энергии после объединения частиц в одну форма этой частицы должна стремиться к цилиндрической, т. е. должна иметь кривизну.

В публикации [30] и в других посвященных анализу спекания с привлечением физической модели использованы определяющие уравнения типов (9) и (10), в которых обязательно содержится радиус или диаметр рассматриваемых частиц. Для анализа спекания частиц произвольной формы такая характеристика имеет неопределенный смысл. Соответственно, и применение уравнений (9) и (10) при жестких ограничениях на геометрическую форму частиц для анализа спекания частиц произвольной формы проблематично. В работе [31] представлена более общая модель, имеющая перспективы для реализации с применением численных методов.

Геометрическая модель объекта и численная дискретизация формы частиц. Для простоты и наглядности изложения рассмотрим простейшую конфигурацию из двух соприкасающихся частиц формы, близкой к цилиндрической, в плоской постановке (рис. 18). Границы частиц представляют собой совокупность последовательно сочлененных элементов. Для аппроксимации формы частиц использовали функции, часто применяемые, например, в методе граничных элементов [32]:

$$x = x_0 f_0 + dx_0 df_0 + x_1 f_1 + dx_1 df_1,$$

$$y = y_0 f_0 + dy_0 df_0 + y_1 f_1 + dy_1 df_1,$$
(12)

где x_0 , y_0 , x_1 , y_1 — координаты начального (0) и конечного (1) узлов элемента; dx_0 , dy_0 , dx_1 , dy_1 — производные координат в узлах 0 и 1; f_0 , df_0 , f_1 , df_1 — функции формы и их производные. В аппроксимационных зависимостях (12) использовали кубические функции формы

$$\begin{cases} f_0 = \frac{1}{4} (\xi - 1)^2 (\xi + 2)^{\prime} \\ df_0 = \frac{1}{4} (\xi - 1)^2 (\xi + 1)^{\prime} \end{cases} \begin{cases} f_1 = \frac{1}{4} (\xi + 1)^2 (\xi - 2)^{\prime} \\ df_1 = \frac{1}{4} (\xi + 1)^2 (\xi - 1)^{\prime} \end{cases}$$
(13)



Рис. 18. Пример разбиения границ двух частиц на элементы: цифра — номер узла; θ — диэдральный угол

в которых ξ — локальная координата точки в элементе.

Функции с производными (наклонами) в узлах (12) и кубические функции формы (13) выбраны неслучайно. Они позволяют соблюсти непрерывность кривизны во внутренних узлах границ и обеспечить величину равновесного диэдрального угла θ в точках смыкания трех границ — стыках.

Наиболее Базовые уравнения модели. зна́чимыми механизмами диффузионного массопереноса при спекании являются: 1 — зернограничный массоперенос, который контролируется диффузией по границе зерна; 2 — массоперенос по свободным поверхностям частиц, контролируемый поверхностной диффузией; 3 — массоперенос внутри контактирующих частиц, контролируемый объемной диффузией. В результате анализа, выполненного в [31] с привлечением уравнений диффузионного массопереноса, получены зависимости, описывающие перемещение контура соприкасающихся частиц для трех основных механизмов, перечисленных выше. Пля массопереноса, контролируемого объемной диффузией, модуль скорости V_v нормального перемещения локальной точки границы представлен выражением

$$V_{\nu} = -\frac{D_{\nu}\Omega}{kT} \,\nabla P,\tag{14}$$

где *D*_ν — коэффициент объемной диффузии; Ω — объем единицы носителя массы (вакансии); *∇P* — градиент давления в точке тела частицы.

Для массопереноса, контролируемого поверхностной диффузией вдоль свободной границы частицы,

$$V_s = -\Omega^{2/3} \frac{2\gamma_s}{kT} D_s K,$$
(15)

1

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; γ_s — удельная поверхностная энергия границы; K — ее кривизна в рассматриваемой локальной точке.

Аналогичное по структуре уравнение получено для модуля скорости нормального перемещения локальной точки межчастичной границы V_{gb} :

$$V_{gb} = -\Omega^{2/3} \frac{2\gamma_{gb}}{kT} D_{gb} K,$$
(16)

где γ_{gb} — удельная поверхностная энергия межзеренной границы; D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии.

Решение получают в ряде последовательных шагов, применяя аппарат метода граничных элементов в совокупности с базовыми уравнениями (14)-(16). Решение на шаге представляет собой совокупность векторов скоростей узловых перемещений, нормальных к поверхности контура границы. Схема получения решения в шаге состоит из следующей последовательности.

Определение геометрии частиц упаковки, т. е. узловых наклонов для функций (12), аппроксимирующих геометрию элементов. Для объемного массопереноса эти величины определяются решением системы линейных уравнений, составляемой из условия обеспечения гладкости контура частицы во внутренних узлах границы и необходимой величины диэдрального угла θ в стыках 0 и 2 (см. рис. 18). Для процессов, контролируемых зернограничной и поверхностной диффузией, перемещения в узлах вычисляются непосредственно по уравнениям (15) и (16). Смещение узлов в новые позиции осуществляется в соответствии с полученными скоростями перемещений с дальнейшим повторением временного шага. В ходе временного (пошагового) формоизменения изменяется суммарный объем частиц. На каждом шаге необходимо проводить корректировку решения в соответствии с очевидным условием — суммарный объем (площадь) частиц равен их исходному суммарному объему.

Модель позволяет рассмотреть отдельно ситуации, когда массоперенос осуществляется только объемной диффузией, только поверхностными механизмами диффузии и при их совместном действии. Термин «поверхностные» здесь трактуется как общий для обоих механизмов — поверхностной диффузии и зернограничной. Оценочные расчеты для этих вариантов показали, что скорость спекания (скорость сближения геометрических центров частиц) только для объемной диффузии примерно на 6 порядков ниже, чем при действии только поверхностных механизмов. То есть вклад механизма объемной диффузии в формоизменение частиц по сравнению с поверхностными пренебрежимо мал. В связи с этим далее приведены результаты расчетов при действии только поверхностных механизмов массопереноса. На рис. 19 показан пример формоизменения при спекании пары частиц произвольной формы из Al₂O₃, находящихся в контакте при 1600 °C. Для расчетов использовали коэффициенты диффузии $D_v = 4,5\cdot10^{-7}$ м²/с, $\delta_s D_s = 1,29\cdot10^{-16}$ м²/с, $\delta_{gb}D_{gb} = 1,0\cdot10^{-15}$ м²/с [33], а также величину энергии свободной и межзеренной границы [34]. Значение диэдрального угла $\theta = 110^{\circ}$ [35].

«Виртуальный» процесс протекает подобно наблюдаемому экспериментально (см., например, [36]). В месте контакта формируется и растет межзеренная граница, вогнутая в сторону частицы меньшего размера. Форма частиц постепенно «выглаживается». Когда межзеренная граница достигает размера, сопоставимого с размером малой частицы, становится заметно перемещение этой границы в сторону центра ее кривизны с поглощением меньшей частицы, т. е. в системе протекает процесс рекристаллизации. Окончательное поглощение малой частицы происходит, когда энергии границы становится достаточно для скачкообразного согласования контактирующих кристаллических плоскостей (путем поворота их в полном объеме малой частицы). Критерием слияния частиц в модели (для изотропного материала) принято соотношение их объемов. Большая частица поглощает малую. Полное слияние происходит, когда соотношение их объемов (площадей) достигнет 100:1. После поглощения происходит дальнейшее «округление» формы единой частицы.

Описанный выше (применительно к паре частиц) численный метод не содержит ограничений для распространения его на анализ спекания многочастичных конфигураций. В частности, он может быть использован для теоретического описания процесса спекания высококоординированных пор. Ранее (в разделе аналитические методы) с позиций термодинамики аналитическим путем было показано, что существует предельное значение координационного числа поры, после превышения которого усаживание поры становится энергетически невыгодным. На рис. 20 показан пример трансформации упаковок от исходной конфигурации к равновесной для 3- и 16-координированных пор, полученный расчетом [37]. Если для З-координированной поры процесс спекания логически завершается заполнением межчастичного пространства (исчезновением поры), то для поры из 16 частиц процесс усаживания заканчивается, когда пора еще не закрыта. Имеется предельное значение координационного числа (пороговое координационное число), при достижении которого пора достигает равновесного состояния и процесс ее усаживания заканчивается. Величина этого порогового координационного числа чув-



Рис. 19. Спекание двух частиц произвольной формы



Рис. 20. Трансформация регулярных конфигураций частиц, образующих пору с координационным числом 3 (*a*) и 16 (б) [37]

ствительна к соотношению энергий свободной и межзеренной границы, т. е. к величине диэдрального угла. С ростом диэдрального угла (с увеличением энергии межзеренной границы) пороговое координационное число растет (рис. 21).

Анализ конкретных локальных конфигураций частиц дает ценную информацию о роли несовершенств упаковки частиц в процессе спекания. Однако использования этих зависимостей при анализе спекания, протекающего в полноразмерном компакте, явно недостаточно. В этом плане большие возможности открывает применение полноразмерной модельной упаковки частиц. Прежде чем перейти к анализу процесса спекания с привлечением такой модели остановимся более подробно на методах построения и характеристиках модельных упаковок.

Упаковки частиц — объект интереса многих выдающихся ученых. В монографии [38], в которой рассмотрена история этого вопроса, упоминают-



Рис. 21. Величина порогового координационного числа в функции диэдрального угла θ

ся известные имена Ньютона, Кеплера, Хальса, Бюффона, Коэкстера, Гилберта. Результаты, полученные при изучении этой проблемы, с успехом используются в кристаллографии. механике грунтов, биологии, нефтяной химии, ядерной энергетике и во многих других разделах науки и техники. Упаковки частиц — объект весьма разноплановый. Бывают упаковки частиц правильной формы и случайной. Правильные упаковки (как трансляция элементарных правильных конфигураций) и упаковки, построенные по случайному алгоритму. Разнятся они и по способу их формирования, связям между частицами и т. п. Используемые алгоритмы построения упаковки из ансамбля частиц разнообразны. Выбор конкретного алгоритма продиктован соображениями удобства его численной реализации или наблюдаемым на практике процессом формирования структуры порошкового компакта. Наибольшей популярностью при построении упаковок пользуется так называемый «баллистический» алгоритм [39]. Эта схема моделирует «падение» частицы в контейнер с дальнейшим скатыванием под действием силы тяжести по прежде упакованным. В данном алгоритме не учитывается упругое взаимодействие частиц при соударении «падающей» частицы с уже размещенной на упаковке. В формирование поровой структуры порошкового компакта заметный вклад вносит степень агломерированности порошков. В статье [40] приведены результаты моделирования упаковок, содержащих многочастичные образования — агломераты. На первом этапе компонуется агломерат — кластер из индивидуальных частиц. На следующем этапе полученный агломерат упаковывается в контейнер по тому же баллистическому алгоритму, который применяется при генерации упаковок из индивидуальных частиц. «Баллистический» алгоритм можно использовать и для генерации упаковок, содержащих смесь агломератов и индивидуальных частиц. Некоторые упаковки показаны на рис. 22.

Модельные упаковки вместе с использованием численных методов являются хорошим инструментом для более полного изучения процесса спекания порошкового компакта, сформированного из большого количества случайных конфигураций частиц. Попытки реализации такого подхода представлены в работах [41-43]. Авторы статьи [41] провели анализ начальной стадии спекания с использованием двумерных упаковок частиц. Авторы изучали процесс спекания на двух видах упаковок, которые были условно разделены на «рыхлые» (рис. 23, а) и «плотные» (рис. 23, б). На упаковку накладывалась сетка из ячеек, образованных звеньями, соединяющими центры контактирующих частиц (рис. 24). Для описания скорости изменения размера звена было предложено эмпирическое соотношение

$$\frac{dL}{dt} = L^a \exp(bL - c), \tag{17}$$

где *L* — расстояние между центрами частиц; *a*, *b*, *c* — константы.

Перемещение центра каждой частицы в сетке вычислялось как сумма перемещений, определяемых соотношением (17), для совокупности частиц, окружающих выбранную. При этом не учитывалось формоизменение самих частиц. Процесс заканчивался при невысоких значениях их сближения и усаживания упаковки в целом. Таким образом, представленная модель описывает очень малый по продолжительности началь-



Рис. 22. Фрагменты модельных упаковок: *а* — упаковка из монодисперсных частиц; *б* — упаковка из агломератов; *в* — упаковка из бинарной смеси агломераты – частицы



Рис. 23. Трансформация «плотной» (*a*) и «рыхлой» (б) упаковок частиц на начальной стадии спекания; под рисунками указана общая объемная усадка, % [41]



Рис. 24. Сетка для анализа перемещения контактирующих частиц [41]

ный этап спекания. Сопоставление средних усадок пар индивидуальных частиц и интегральной величины усадки для всего ансамбля показало заметное различие в поведении этой величины для плотноупакованного компакта и «рыхлого» (рис. 25). Если для «плотного» компакта кинетика интегрального уплотнения мало отличалась от таковой для пар индивидуальных частиц в соответствии с зависимостью (17), то усадка «рыхлого» компакта заметно отставала от усадки индивидуальных частиц. Эти данные еще раз свидетельствуют о сомнительности переноса результатов, полученных при анализе спекания локальной конкретной конфигурации частиц, на многочастичный ансамбль, представляющий собой модель реального порошкового компакта.

В работах [41-43], выполненных по описанной выше методике, использовали модельные упаковки из цилиндрических или сферических частиц, как правило, одного размера (монодисперсные ансамбли частиц). Анализ процесса проводили только на начальной стадии спекания, поскольку не учитывается формоизменение собственно частиц и, следовательно, конфигурация «усевшей» упаковки не соответствует



Рис. 25. Сопоставление усадки индивидуальных частиц (—) и компактов с разной исходной плотностью [41]

аналитическому аппарату, используемому для описания исходной конфигурации. Это накладывает серьезные ограничения на возможность распространения модели на весь временной диапазон спекания от начальной стадии до заключительной. Кроме того, такие модели принципиально не могут описывать структурные изменения в порошковом компакте, а именно рост зерна, который априори сопровождает процесс спекания. Ниже представлены решения некоторых из этих проблем с применением для анализа процесса спекания в полноразмерных упаковках частиц численного метода, который был использован выше для анализа спекания пары частиц произвольной формы и высококоординированных пор.

В качестве примера использования описанной модели ниже приведены результаты расчетов формоизменения упаковки из частиц произвольной формы. Исходная упаковка (рис. 26, t = 0) построена по баллистическому алгоритму из частиц случайной формы с логнормальным распределением по размеру. Характеристики ее следующие: средний эквивалентный (далее по тексту «эквивалентный» опускаем) размер частиц 1 мкм, ширина распределения частиц по размерам 22 %, среднее координационное число частиц 3,7, средний размер пор 0,5 мкм, ширина распределения пор 32 %, среднее координационное число пор 4, пористость 18,5 % (следует отметить, что далее характеристики распределений частиц (пор) по размерам относятся не к счетному распределению, а к объемному массовому), материал частиц — Al₂O₃, температура спекания 1600 °C. Для определения скоростей в узловых точках границ использовали коэффициенты диффузии, приведенные ранее при анализе спекания двухчастичных конфигураций

частиц. Интервал пошаговой процедуры 30 с. Процесс заканчивали после закрытия последней поры упаковки.

Визуальная картина формоизменения упаковки в процессе спекания, показанная на рис. 26, позволяет дать качественное описание наблюдаемого процесса. На начальном этапе спекания формируются контактные межчастичные границы и происходит «выглаживание» формы частиц. Одновременно активно усаживаются поры малого размера с низкой координацией. Поры с высокой координацией (>5) в процессе уплотнения формовки подрастают в размере на фоне общего уплотнения упаковки. По мере развития собирательной рекристаллизации поры начинают снижать свою координацию. В первую очередь это наблюдается у низкокоординированных пор с координационным числом 3, которые, переходя в двухкоординированные, активно сжимаются и «схлопываются». В принципе, процесс рекристаллизации (если трактовать его как перераспределение массы частиц за счет перемещения межзеренных границ) начинается сразу, как только эти границы образуются. Однако рост среднего размера частиц начинается только в момент поглощения первого зерна соседним — начало собирательной рекристаллизации. Далее время первого поглощения частицы трактуется как время начала собирательной рекристаллизации tp. Для представленной упаковки t_p = 9,6 мин. Если сравнить эту величину со временем окончания процесса спекания (время закрытия последней поры t_3 = = 115 мин), то можно отметить, что для упаковки с такими характеристиками собирательная рекристаллизация начинается уже на ранней стадии процесса уплотнения. Следует обратить внимание на тот факт, что в процессе формоизменения поры имеют возможность перемещаться внутри упаковки — такой процесс, наблюдаемый в реальных материалах, описан, например,



Рис. 26. Формоизменение упаковки из частиц случайной формы в процессе спекания

в публикации [3]. Это особенно значимо для пор с высокой координацией. В таких порах «вогнутая» к центру поры граница перемещается к центру, уменьшая ее объем, а «выпуклая», напротив, своим перемещением от центра расширяет поровое пространство. Суммарная совокупность перемещений вогнутых и выпуклых границ приводит к смещению поры как целого. Показательный пример можно наблюдать на рис. 26: расположенная в правой нижней части упаковки изначально 7-координированная крупная пора смещается к границе и, в конце концов достигая ее, теряет свой изолированный статус, переходя в разряд «открытых». А так как эта пора последняя, процесс завершается.

На рис. 27 показаны графики изменения относительной плотности и удельной поверхности упаковки в функции времени спекания. Зависимости не имеют никаких особенностей. Их характер аналогичен наблюдаемому экспериментально. Активный рост плотности (снижение удельной поверхности) сменяется пологим участком кривой на заключительной стадии. На рис. 28 показано изменение некоторых других характеристик упаковки в процессе спекания. На протяжении всего периода спекания отмечается непрерывное увеличение среднего размера частиц и пор (см. рис. 28, а). Одновременно растет разброс частиц и пор по размеру (см. рис. 28, б). При этом на начальном активном участке спекания заметно улучшение однородности структуры (уменьшение ширины распределения ча-



Рис. 27. Зависимости относительной плотности (*a*) и удельной поверхности упаковки (б) в функции времени спекания

стиц и пор по размерам). Однако с окончанием фазы интенсивного уплотнения начинается активная собирательная рекристаллизация, приводящая к монотонному росту размеров частиц (см. рис. 28, *a*) и неоднородности структуры (см. рис. 28, *б*); изменяется геометрия порового пространства (см. рис. 28, *в*). На начальном участке спекания, т. е. в период активного уплотнения, доля пор с высоким значением координационного числа активно возрастает — идет процесс «схлопывания» низкокоординированных пор. После достижения плотности, близкой к 100 %, рекристаллизация вступает в стадию, когда начинают объединяться частицы на границе пор,



Рис. 28. Изменения характеристик упаковки в функции времени спекания: *а* — средний размер частиц и пор; *б* — ширина распределения частиц и пор; *в* — координационное число частиц и пор

снижая тем самым их координацию. Таким образом, в формировании структуры одновременно участвуют два параллельных процесса: процесс усаживания пор и процесс рекристаллизации. При этом вклад процессов усаживания и рекристаллизации существенно зависит от геометрии порового пространства и напрямую определяется показателем его неоднородности. Это убедительно продемонстрировали результаты виртуального спекания упаковок из частиц с разной шириной распределения (рис. 29) [44].

Спеканию при 1600 °С подвергали упаковки из порошков Al₂O₃ с одинаковым средним размером частиц, но с разной шириной их распределения по размерам — 0, 16,5 и 38,2 % (см. рис. 29, верхний ряд). Если неоднородность упаковки частиц ассоциировать с шириной распределения в них пор. то увеличение разброса частиц по размерам обусловливает закономерное увеличение критерия неоднородности порового пространства в сформованном из них компакте — ширины распределения пор 4,2, 22,0 и 42,3 %. Увеличение неоднородности исходной заготовки также негативно отражается на кинетике уплотнения и структуре спеченного материала. На рис. 30 показаны некоторые характеристики спеченных упаковок в функции показателя неоднородности структуры компакта — ширины распределения пор. Вместе с ростом неоднородности исходной упаковки увеличивается продолжительность достижения ею полной плотности (время «схлопывания» последней поры, см. рис. 30, а). Вклад параллельных процессов усаживания и рекристаллизации можно количественно оценить долей времени до начала собирательной кристаллизации t_p в общем временном диапазоне спекания t_3 (см. рис. 30, б). Эта величина количественно характеризует временную задержку начала собирательной рекристаллизации. Увеличение ширины распределения частиц (неоднородности поровой структуры) приводит к более ранней активизации собирательной рекристаллизации. Для упаковки с максимально широким разбросом пор по размеру ($\sigma = 42,3$ %) процесс собирательной рекристаллизации стартует практически вместе с началом уплотнения. Как и следовало ожидать, это приводит к интенсивному росту зерна (см. рис. 30, в) и формированию в материале неоднородной крупнозернистой структуры (см. рис. 29, упаковка с σ = 304 %). В противоположность этому в материале с однородной максимально плотной упаковкой из монодисперсных частиц (см. рис. 29, упаковка с $\sigma = 4,2$ %) процесс рекристаллизации начинается с максимальной задержкой и к моменту достижения полной плотности не успевает развиться до такой степени, чтобы произвести сильное огрубление структуры.

Приведенный выше пример анализа процесса спекания и формирования структуры спе-

90



σ = 28 %, t = 63 мин σ = 163 %, t = 120 мин σ = 304 %, t = 153 мин

Рис. 29. Результаты виртуального спекания упаковок из порошков с различной шириной распределения; в верхнем ряду — исходные упаковки, в нижнем — соответствующие «спеченные» [44]

ченного материала показал перспективность использования численной модели [31] с привлечением упаковок частиц для прогнозирования результатов спекания. Особенно это значимо для агломерированных порошков с субмикронным размером частиц, применение которых в современной технологии конструкционной керамики занимает все бо́льшее место. Разумеется, анализ в рамках двумерной модели имеет свои ограничения. Однако распространение этого подхода на трехмерный случай не имеет принципиальных препятствий. С помощью этой методики представляется возможным проанализировать процесс спекания в упаковках, состоящих из агломерированных частиц. Метод построения таких упаковок описан в статье [40]. Имеется также возможность использовать этот подход для оптимизации термических режимов обжига путем учета температурной зависимости физических параметров в базовых уравнениях модели (14)-(16). Все эти возможности могут быть реализованы не только в плане изучения закономерностей спекания с учетом структуры порошкового компакта, но и в практической технологии путем создания на базе модели программных комплексов для проектирования и оптимизации технологии.



27. **Френкель, Я. И.** Вязкое течение кристаллических тел под действием поверхностного натяжения / *Я. И. Френкель* // Физический журнал. — 1945. — Т. 9. — С. 385-391.

28. *Kuczinski, G. C.* Self-diffusion in sintering of metallic particles / *G. C. Kuczinski //* Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng. — 1949. — Vol. 185. — P. 169–178.

29. **Ashby, M. F.** A first report on sintering diagrams / *M. F. Ashby //* Acta Metall. — 1974. — Vol. 22. — P. 278–289.



Рис. 30. Время спекания до полной плотности (*a*), временная задержка начала рекристаллизации (б) и средний размер зерна (в) в функции ширины распределения пор в исходном порошковом компакте

30. **Bross, P.** Computer Simulation Method of Sintering Processes / P. Bross, H. E. Exner // Acta Metallurgica. — 1979. — Vol. 27, № 8. — P. 1013–1020.

31. *Галахов, А. В.* Численный метод моделирования процесса спекания / *А. В. Галахов* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 5. — С. 30—37.

Galakhov, A. V. Numerical method for simulating sintering / *A. V. Galakhov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 191–197.

32. **Бреббия, Н.** Применение метода граничных элементов / *Н. Бреббия, С. Уорнер.* — М. : Мир, 1982.

33. **Dynys, J. M.** Mechanisms of atom transport during initial stage sintering of Al₂O₃ / J. M. Dynys, R. V. Coble, W. S. Coblenz // Mater. Sci. Res. — 1979. — Vol. 13. — P. 391–404.

34. **Nicolopoulus, P.** Surface, grain-boundary and interfacial energies in Al_2O_3 and Al_2O_3 -Sn, Al_2O_3 -Co systems / *P. Nicolopoulus* // Mater. Sci. Res. — 1985. — Vol. 20. — P. 3993–4000.

35. *Handwerker, C. A.* Dihedral angles in magnesia and alumina / *C. A. Handwerker, J. M. Dynys, R. M. Cannon, R. L. Coble //* J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 1371–1377.

36. *Easterling, K. E.* Electron microscopy stady of stresses at contacts between sintered aluminum particles / *K. E. Easterling //* Int. J. Powd. Met. — 1971. — Vol. 7. — P. 29–37.

37. **Галахов, А. В.** Координационное число пор и спекание / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 22–27.

38. **Chamberland, D. J.** The packing of particles / D. J. Chamberland, R. J. Graffold // in Handbook of powders technology. — Elsevier, N. Y. — 1987. — \mathbb{N} 6.

39. **Tory, E. M.** Anisotropy in simulated random packing of equal spheres / *E. M. Tory, N. A. Cochrane, S. R. Waddell //* Nature. — 1968. — Vol. 220. — P. 1023–1024.

40. **Галахов, А. В.** Анализ агломерированных упаковок / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло, Г. А. Фомина, Б. С. Митин // Огнеупоры. — 1995. — № 4. — С. 14-17.

40. **Ross, J. W.** Computer simulation of sintering in powder compacts / J. W. Ross, W. A. Miller, G. C. Weatherly // Acta Metallurgica. — 1982. — Vol. 30. — P. 203–212.

42. *Leu, H. J.* A computer simulation method for particle sintering / *H. J. Leu, T. Hare, R. O. Scattergood* // Acta Metallurgica. — 1988. — Vol. 36, № 8. — P. 1977–1987.

43. *Jagota, A.* Micromechanical modeling of powder compacts—II. Truss formulation of discrete packings / *A. Jagota, P. R. Dawson //* Acta Metallurgica. — 1988. — Vol. 36, № 9. — P. 2563–2573.

44. *Галахов, А. В.* Распределение частиц по размерам и спекание. Численный анализ / *А. В. Галахов* // Российские нанотехнологии. — 2012. — № 1-2. — С. 117-125.

Получено 17.07.14 © А. В. Галахов, 2014 г.



92

Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров "Санкт-Петербургский научно-технический центр" Ассоциация "СПб НТЦ"

V Научно-практическая конференция

Актуальные проблемы огнеупорного производства

30-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, подтверждение качества огнеупоров/независимая экспертиза, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

190013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., д. 66, а/я 44

T: (812) 310-42-00, ф: (812) 310-42-01 E-mail: asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по е-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. Авторы могут получить в формате PDF копию своей статьи, которая высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Hobie orneynopus», в формате PDF высылается авторам по е-mail.

Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215×300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205×290 мм). Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, jpeg, цветовая модель СМҮК.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1-2003. Please don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be presented to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of doc format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get a copy of the article in PDF format. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in pdf format.

Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215×300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205×290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, color model CMYK.





Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

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

http://li k.springer.com/journal/11148

ВНИМАНИЕ!

Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.266.6

Ceramic radio-transparent materials yesterday, today and tomorrow

Suzdal'tsev E. I. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 5–18.

The physical and technical properties and technological production characteristics are regarded in the article for a number of radiotransparent materials in relation to the performance data improvement of modern missile munitions. It is brought out clearly that some single material can't satisfy all variet1'y of requirements to the radiotransparent domes in different operation conditions. The attempt is made to denote the indexes level of material properties and to define the package of material science tasks, as well as technologyoriented and engineering problems which solution could lead to the military characteristic improvement for various missile systems. Ill. 10. Ref. 54. Tab. 11.

Key words: radio-transparent materials, quartz ceramics, vitroceramics, glass ceramics, radome.

UDC 687.067

Composite materials for radio-transparent aircrafts domes

Rusin M. Yu., Vasilenko V. V., Romashin V. G., Stepanov P. A., Atrochshenko I. G., Shutkina O. V. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 19–23.

The wide range of composite materials developed and utilized in «Obninsk Research and Development Enterprise «Techologia» for radio-transparent domes produced for various kinds of aircrafts is regarded in the article. The enterprise carries out both theoretical and experimental study to define the wall's optimal structure for antenna radomes made out of different composite materials taking into account the integral severe operation conditions influence the aircrafts. The composite materials have to provide the generation of broadband radar systems with the structural strength advanced not less as to 10 %. At the enterprise they also realize the optimization study of technology method and flow diagrams for figurine-shaped radomes, including the multilayer-based radomes made of heat-resistant composite materials. Ill. 5. Ref. 5.

Key words: radomes, composite material, fiberglass, inorganic binder, three-layer construction.

UDC 531+563]:623.74

94

Multi-parametric optimization for the design problem of ceramic shell joining with the aircraft metal body

Rogov D. A., Kovalenko P. V.// New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 24–30.

The problem-solving procedure for optimal structure defining for the connectivity node of the highspeed aircraft ceramic shell with its metal body is represented in the article. The definition is given for the parameters influencing this node's bearing strength. The example is given for the solution of the parameters optimum search problem for the threelayer axially symmetric structure. Ill. 5. Ref. 9.

Key words: ceramic shell, optimization parameter, penalty function, objective function, hot strength, convective heat exchange, stress.

UDC 666.762.93:66.091

Ceramic material on base of domestic silicon nitride composite powders obtained by selfpropagating high-temperature suspension (SHS) method

Chevykalova L. A., Kelina I. Yu., Mikhal'chik I. L., Plasunkova L. A., Arakcheev A. V., Zakorzhevskii V. V., Loryan V. E. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 31–36.

The research results are represented for hot-pressed high-temperature heat-resistant ceramic material on base of silicon nitride in Si_3N_4 -MgO system. The physical and mechanical characteristics of the material are defined in a broad temperature range. Ill. 9. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: composite powder materials, ceramic materials, silicon nitride, hot pressing, microstructure, phase composition, α - and β -phases, physical and mechanical characteristics, dielectric properties.

UDC 666.762.852

The influence of gravimetric composition and particle size on the physical and mechanical properties of reaction bonded silicon carbide

Antonova E. S., Golubeva N. A., Kelina I. Yu., Plyasunkova L. A., Stakhrovskaya T. E., Nechepurenko A. S. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 37–41.

The experimental research results are presented in the article for the influence of both the gravimetric composition and particle size of the batch mixtures on base of domestic polydisperse silicon carbide powders manufactured at JSC «Ural Scientific-Research Institute with pilot-production Plant» on physical and mechanical properties of ceramic material, obtained by reactive sintering method. Ill. 7. Ref. 4. Tab. 4. **Key words:** silicon carbide, reactive sintering, gravimetric composition, powder mixture, structure, physical and mechanical properties.

UDC 666.762.852.046.4

The investigation of reaction-bonded boron carbide properties

Golubeva N. A., Plyasunkova L. A., Kelina I. Yu., Antonova E. S., Zhuravlev A. A. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 42–46.

The resulting investigation are given in the article both for the initial powders composition's influence on the physical and mechanical properties of the reaction-bonded boron carbide and for the new materials forming in the B–Si–C system with the using of scanning electron microscopy method. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 5.

Key words: boron carbide, silicon carbide, grain structure, fraction, pyrolisys, silicon impregnation, microstructure, physical and mechanical properties.

UDC 666.762.5:621.3.035.4

The forming of solid-state electrolyte's thin film

Korableva E. A., Mayzik M. A., Savanina N. N. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 47–50.

The influence of high-effective grinding on the yield of dense solid film-shaped electrolytes obtained out of chemically precipitated zirconium dioxide powder is investigated in the article on the example of ZrO_2 + 8 molecular percent of Y_2O_3 samples. A change in both morphology and grain-size distribution of ZrO₂ particles taking place at grinding has influence on the sintered ceramics properties. The powder structure is inherited at the sintering. The degree of agglomeration decreasing (up to 2 microns) when grinding in the bead mill of chemically precipitated powders enables one to obtain more dense nanostructure (up to 50 nanometers) comparing to the structure of the samples sintered out of the ballmilled powders. The optimal initial powder properties are defined with the view of high-quality dense films up till 170 microns in thickness manufacturing by means of tape casting on the moving support. Ill. 4. Ref. 4. Tab. 4.

Key words: solid oxide fuel cells, solid electrolytes, tape casting, zirconium dioxide nanocrystal powders, powder grain-size composition, nanostructure, the ball and bead mills grinding.

UDC 666.762.11:66.085

Computational and experimental studying of the total emissivity temperature dependence for aluminum-oxide ceramics

Mironov R. A., Zabezhailov M. O., Borodai S. P. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 51–54. Based on the integrated coefficient measured data within the 1–20 micron wave-length range for the reflection at layers with various thicknesses the optical parameters (absorbance and dispersion factors) are defined for aluminum-oxide ceramics. On base of this investigation the spectral emissivity of the optional thick layers of the material is defined. According to the literature data on the sapphire's absorption factor temperature dependence the temperature dependence of the spectral and total emissivity for alumino-oxide ceramics is simulated. The data obtained can be used in the thermo-physical studying. Ill. 3. Ref. 8.

Key words: partially transparent ceramics, emissive power, aluminum-oxide ceramics, transmission of heat by radiation.

UDC 666.762.11+666.762.94]:623.093.001.5

The studying of the composite armored panel's ceramic materials structure and properties

Kelina I. Yu., Golubeva N. A., Chevykalova L. A., Playsunkova L. A. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 55–59.

The results of ballistic examination and of the outer layer's ceramic mosaic components studying for the armored panel's manufactured by the French Company «ARES Protection SAS» according to IV safety level are given in the article. Ill. 13. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: ceramics, ceramic mosaic components (CMC), silicon nitride, aluminum oxide, oersonal safety equipment, armored panel, ballistic examination, survivability, bullet resistance.

UDC 621.746.047:669.054.2

Comparative analysis for flying metering nozzle change systems performance at billet casters

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Abdrakhmanov R. I., Marochkin O. A., Umnov V. I. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 62–64.

The technologies and equipment of the flying metering nozzles change systems at the billet casters intermediate ladles are regarded in the article. The design of the metering nozzles with extended thimble-type is developed for the casting process stability providing and for the pouring metal quality increasing. Ill. 2. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: continuous casting machine, intermediate ladle, refractories, metering nozzles.

UDC 666.046.52:669.187.2

New product line for slag modifiers at Bogdanovichskii JSC «Refractory»

Yurkov A. V., Kondratiev E. A., Gorbunov V. V. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 65–67.

The sector of high-magnesia and aluminumcontaining flux production is started at Bogdanovichskii JSC «Refractory». The special aspects of the flux influence on the metal desulphurization and on the nonmetal inclusion amount are regarded in the article. Ill. 1. Tab. 2.

Key words: high-magnesia and aluminumcontaining fluxes, slag-making, metal desulphurization, thermal vessels working lifespan.

UDC 621.928.6:666.762.16

Grade fireclay powders production by the pneumatic separation method

Ponomarev V. B. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 68–69.

The possibility is regarded in the article for pneumatic separation for fireclay powders production. The design of the cross-flow sorter for the fireclay powder separation is investigated. The optimal tilt angles for both the plates and grate for fireclay powder sizing by 0,5 and 3,0 mm are defined. Ill. 4. Ref. 2.

Key words: pneumatic separation, fireclay powders, dust content, separating grate.

UDC 666.974.2:666.762.1].001.5

The studying of complex deflocculating agent influence on the heat-resistant concrete physical and mechanical properties under heat treatment

Demidova-Buizinene I., Pundiene I. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 70–77.

The results of X-Ray investigation are presented in the article for the concrete matrix with two deflocculating agent's addition — sodium tripolyphosphate and polycarboxylate ether studied both after the solidification and after heat-treatment at 60–110 °C. The influence of the composite deflocculating agent on the concrete's physical and mechanical properties variation was sized up after the burning at 1000 and 12000 °C. Ill. 9. Ref. 24. **Key words:** composite deflocculating agent, hydration, strength, medium-cement heat-resistant concrete.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

The influence of titanium-nitride surface coating on the structure stress inhomogeneity of oxidecarbide ceramics. Part 2. The point force acting

Volosova M. A., Grigoriev S. N., Kuzin V. V. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 77–82.

The titanium nitride surface coating influence on the structural stress inhomogeneity in the oxide-carbide ceramics under the point force load action is studied in the article. The substantial influence of the ceramic coating on the structural stress inhomogeneity characteristics was detected. It was stated that the structural stress inhomogeneity should be taken into account when designing the products out of coated oxide-carbide ceramics. Ill. 7. Ref. 9.

Key words: ceramics, coating, structural stress inhomogeneity, point force, structural element.

UDC 666.3-492.2.046.4

Powder compact structure. Part 3. The theoretical analysis for the sintering of compact powders with inhomogeneous porosity

Galakhov A. V. // New Refractories. — 2014. — No 10. — P. 83–92.

The review of articles concerning the theoretical analysis of the compact powder sintering with due regard to the particle packing inhomogeneities is given in the article. Methods used to solve the problem subdivided conditionally onto analytical and computational ones. It is shown that to obtain the results being in agreement with the experimental data it is possible to implement the numerical methods together with the particle packing computer simulating. The examples are given in respect to oxide ceramic materials sintering. Ill. 15. Ref. 21.

Key words: powder compact, structure, inhomogeneity, sintering, analytical methods, numerical methods.

