



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах

Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Теплотехника

Научные исследования и разработки

Экономика и рынок

1

ЯНВАРЬ 2017

Поздравляем юбиляра!

КАЩЕЕВ ИВАН ДМИТРИЕВИЧ

19 января 2017 г. исполняется 80 лет **Ивану Дмитриевичу Кашееву**. И. Д. Кашеев — известный ученый, педагог и специалист в области технологии огнеупорных материалов и изделий, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров Уральского федерального университета.

Иван Дмитриевич после окончания Саткинского горно-керамического техникума в 1955 г. работал на заводе «Магnezит», служил в рядах Советской армии, окончил Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова по специальности «Химическая технология огнеупоров». После окончания института Иван Дмитриевич поступил в аспирантуру на кафедре «Технология силикатов», затем работал ассистентом на кафедре, а в 1968 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование шлакоустойчивости и механизма разрушения магнезиальных огнеупоров». В 1971–1972 гг. И. Д. Кашеев проходил стажировку в Пражском химико-технологическом институте (Чешская Республика) на кафедре технологии силикатов. В 1972–1987 гг. он работал доцентом и деканом факультета технологии силикатов, а с 1998 г. — заведующим кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров.

Основные научные исследования И. Д. Кашеева посвящены изучению физико-химических процессов взаимодействия огнеупоров с корродиантами в металлургическом производстве и разработке технологий высокостойких огнеупорных материалов. Им опубликовано более 320 научных работ, в том числе 42 авторских свидетельства и патента на изобретения, 13 монографий и учебников, наиболее крупные из которых «Технология огнеупоров» (1988 г.), «Производство огнеупоров» (1993 г.), «Теоретические основы технологии огнеупоров» (1996 г.), «Огнеупоры



для промышленных агрегатов и топок» (2000 и 2002 гг.), «Испытание и контроль огнеупоров» (2003 г.), «Свойства и применение огнеупоров» (2004 г.), «Огнеупоры для нагревательных и термических печей» (2004 г.), «Химическая технология огнеупоров» (2007 г.). Является главным редактором журнала «Новые огнеупоры».

Помимо научной работы, И. Д. Кашеев уделяет большое внимание обучению студентов и подготовке кадров через аспирантуру. Под его руководством и при его активном участии подготовлены сотни специалистов-инженеров, бакалавров и магистров для огнеупорных, металлургических, керамических предприятий России, Украины, Казахстана, Монголии, защи-

щено 8 кандидатских диссертаций, он был председателем и сегодня член диссертационного совета по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Иван Дмитриевич является заслуженным работником высшего образования РФ, его заслуги отмечены медалями «За доблестный труд» и «Ветеран труда», знаками «За отличные успехи в работе» МВ и ССО СССР и «Почетный работник просвещения Монголии», медалями имени В. Е. Грум-Гржимайло, имени Н. Н. Семёнова, Академии инженерных наук имени А. М. Прохорова, почетными грамотами. И. Д. Кашеев пользуется заслуженным авторитетом и уважением не только на кафедре, в институте и университете, но и на огнеупорных и металлургических предприятиях и в академических институтах всей России. Вся его жизнь — пример служения науке, образованию и России.

Сердечно поздравляем Ивана Дмитриевича с 80-летним юбилеем и желаем крепкого здоровья, свершения всех творческих задумок, благополучия и удачи!

Преподаватели и студенты кафедры ХТКиО Уральского федерального университета, департамента строительного материаловедения Института новых материалов и технологий, друзья и коллеги, члены редакционной коллегии журнала «Новые огнеупоры»



ТЕРМООБРАБОТКА

11-я международная
специализированная выставка

18 - 20 сентября 2017

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 7, зал 1

Единственная в России выставка
термического оборудования
и технологий

**18 - 19
сентября**

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы; Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов



Факты о выставке 2016 года:

97 экспонентов из 12 стран мира

3015 кв.м. экспозиции

Информационная поддержка:

2780 посетителей-специалистов



Организатор: «Выставочная Компания «Мир-Экспо», ООО

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620

E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru

Твиттер: [@htexpo_ru](https://twitter.com/htexpo_ru) | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.
БЕЛЯКОВ А. В.	ЛУКИН Е. С.	ФОМИЧЕВ М. С.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕВЧИК А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ОДЕГОВ С. Ю.	ШЕШУКОВ О. Ю.
ВОРОНИНА О. Б.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ГОРБАНЕНКО В. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СМИРНОВ Л. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ГРИШПУН Е. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОЛОВ В. А.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	СОСКОВЕЦ О. Н.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
КАЛЕНДА А. В.	СТОЛИН А. М.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	СУВОРОВ С. А.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	WOHRMEYER CHRISTOPH
КУРУНОВ И. Ф.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	(ГЕРМАНИЯ)

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 № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 16.01.17. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Мельничук Е. А., Точилкин Виктор В. Технологии управления потоками стали и совершенствование огнеупорных конструкций системы погружаемый стакан — кристаллизатор МНЛЗ.....5

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Марясев И. Г., Марясева О. А., Устинов В. А. Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности.....10

ТЕПЛОТЕХНИКА

Звездин А. В., Брянских Т. Б., Нижегородов А. И. Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения.....15

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Бажин П. М., Савельев А. С., Столин А. М., Аборкин А. В. Получение керамических материалов на основе TiC–W₂C–Co методом СВС-экструзии.....21

Семченко Г. Д., Шутеева И. Ю., Повшук В. В., Рожко И. Н., Борисенко О. Н., Анголенко Л. А., Старолат Е. Е., Шмыгарев Ю. М., Васюк О. А. Стойкие к окислению нанопропрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 3. Эволюция создания органо-неорганических комплексов для низкотемпературного синтеза наночастиц дополнительных антиоксидантов и их эффективность.....25

Соколов П. С., Аракчеев А. В., Михальчик И. Л., Плясункова Л. А., Ткачев А. В., Анучин С. А., Кордо М. Н., Ланин А. В., Забейхайлов А. О., Келина И. Ю., Русин М. Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB₂–SiC: получение и основные свойства.....33

Пористые керамические материалы

Гилёв В. Г. Получение высокопористых материалов из нитрида кремния.....40

Мейтин Л., Сюйдун Л., Гуадун Ч., Чжипэн С., Линь Ч., Хуэй-Ган Ц. Влияние добавки вспенивающего вещества на структуру и свойства пористого магнетитового материала.....48

Мокчаро А., Ломбарди М. Б., Шан А. Н. Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок.....54

Тарасовский В. П., Красный Б. Л., Кошкин В. И., Боровин Ю. М., Васин А. А., Смирнов А. Д. Исследование поровой структуры проницаемой керамики методом рентгеновской микротомографии.....58

Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов.....63

Шероховатость Si₃N₄-керамики

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Si₃N₄-керамики.....67

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Сёмин А. Н., Лутфуллин Ю. Р., Кислицкий М. М., Мурзагалина Г. М. Огнеупорная промышленность как основа развития монопрофильных и сельских территорий.....71

Abstracts.....76

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin Vasili V., Mel' nichuk E. A., Tochilkin Victor V. Steel flow control technology and the refractory structure development for the immersion nozzle-continuous casting mold system.....5

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Aksel'rod L. M., Pitsic O. N., Maryasev I. G., Maryaseva O. A., Ustinov V. A. The development of new refractory materials for the cement industry's rotary kilns.....10

HEAT ENGINEERING

Zvezdin A. V., Bryanskikh T. B., Nizhegorodov A. I. Analytical model for the vermiculite absorbing and reflecting ability under the condition of heat emission.....15

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Bazhin P. M., Saveliev A. S., Stolin A. M., Aborkin A. V. Ceramic materials preparation on base of TiC–W₂C–Co by means of self-propagating high-temperature synthesis extrusion (SHS-extrusion) method.....21

Semchenko G. D., Shuteeva I. Yu., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 3. Evolution of the organic-inorganic complexes development for the low-temperature synthesis of additional anti-oxidizing nanoparticles and their efficiency.....25

Sokolov P. S., Arakcheev A. V., Mikhal'chik I. L., Piyasunkova L. A., Tkachev A. V., Anuchin S. A., Kordo M. N., Lanin A. V., Zabezhaiov A. O., Kelina I. Yu., Rusin M. Yu. Ultra-high-temperature ZrB₂–SiC ceramics: the preparation and general properties.....33

Porous ceramic materials

Gilev V. G. The preparation of highly-porosity materials on base of silicon nitride.....40

Meiting L., Xudong L., Guodong Z., Zhipeng X., Lin Z., Hui-gang J. Effects of blowing agent addition on the structure and properties of magnesia porous material.....48

Mocciaro A., Lombardi M. B., Scian A. N. Porous texture of a ceramic material made with pore formers agents.....54

Tarasovskii V. P., Krasnii B. L., Koshkin V. I., Borovin Yu. M., Vasin A. A., Smirnov A. D. The investigation of the permeable ceramics' porous structure by means X-Ray micro-tomography.....58

Nasibulin A. V., Antipov E. A., Beilina N. Yu., Dogadin G. S., Makarov N. A. The coke pitch's modification influence on the carbon-carbon composite material's density.....63

The roughness of the Si₃N₄-ceramics

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. Correlation between the diamond grinding condition and the Si₃N₄-ceramics surface state.....67

ECONOMY AND MARKET

Semin A. N., Lutfullin Yu. R., Kislicskii M. M., Murzagalina G. M. The refractory industry as the development basis of the single-industry municipalities and rural regions.....71

Abstracts.....76

Д. т. н. К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Е. А. Мельничук,
Д. т. н. Виктор В. Точилкин (✉)

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.76:[621.746.047:669.18.046.518

ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ ПОТОКАМИ СТАЛИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ СИСТЕМЫ ПОГРУЖАЕМЫЙ СТАКАН – КРИСТАЛЛИЗАТОР МНЛЗ

Разработана конструкция модернизированного погружаемого стакана с рациональной рабочей поверхностью. Новые погружаемые стаканы, устанавливаемые в кристаллизаторах МНЛЗ, позволили уменьшить турбулентность и скорость потоков стали, снизить образование завихрений на уровне мениска. Благодаря этому частицы шлакообразующей смеси покрывают мениск, не втягиваются в сляб. Это обеспечило эффективное формирование потоков стали в кристаллизаторе и создало условия для повышения качества металла.

Ключевые слова: МНЛЗ, промежуточный ковш, кристаллизатор, неметаллические включения (НВ), шлакообразующая смесь (ШОС).

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизатор и огнеупорные изделия — погружаемые стаканы, формирующие потоки жидкого металла в кристаллизаторе, являются важными технологическими элементами МНЛЗ [1, 2]. При разливке стали они влияют на стабильность процесса разливки и, соответственно, качество разливаемого металла [3]. Важным показателем, определяющим качество непрерывной заготовки, является содержание неметаллических включений (НВ) в стали [4]. Существует ряд способов, позволяющих повысить чистоту металла по НВ. Один из них — использование совершенных конструкций погружаемых стаканов для работы с кристаллизатором слябовых МНЛЗ.

Элементы, определяющие прохождение жидкой стали в системе промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор на слябовой МНЛЗ показаны на рис. 1. Кристаллизатор и погружаемый стакан являются важнейшими компонентами системы [5], где формируется оболочка непрерывнолитой заготовки. В кристаллизаторе жидкая сталь, непрерывно подаваемая из промежуточного ковша через стакан, кристаллизуется по внутренней поверхности, и на выходе из кристаллизатора оболочка из затвердевшего металла образует объем с жидким металлом, внутри которого в направлении от стенок к центру продолжается кристаллизация. Однако форма непрерывнолитой заготовки и ее поперечные размеры уже определены формой и размерами полости кристаллизатора.

Под влиянием различных факторов шлакообразующая смесь (ШОС) с поверхности металла в кристаллизаторе увлекается в жидкую сталь и присутствует в слитке в виде НВ, что ухудшает качество заготовки [2]. На промышленной МНЛЗ исследовать явление захвата НВ жидкой сталью сложно, поэтому многие исследователи провели эксперименты на водяных моделях. Если систематизировать результаты испытаний на водяных моделях [6] и математического моделирования [7], проведенных к настоящему времени, то можно назвать следующие причины вовлечения ШОС в сталь (рис. 2):

- непрерывный захват срезающим действием обратного потока стали в зоне взаимодействия со слоем ШОС;
- нерегулярный захват срезающим действием при резком изменении направления потока;
- вовлечение вихрем Кармана, возникающим в окрестности погружаемого стакана, в результате одностороннего потока стали;

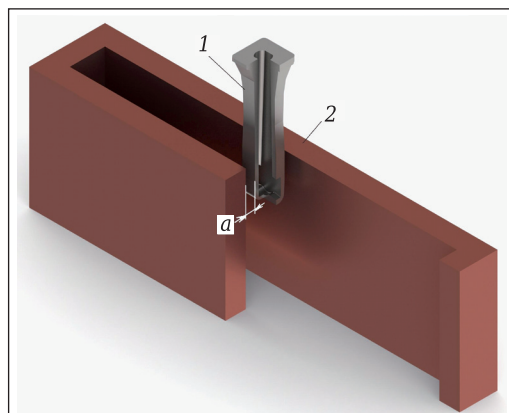


Рис. 1. Компоненка системы погружаемый стакан (1) – кристаллизатор (2); *a* — зазор, определяющий параметры вихря Кармана



Виктор В. Точилкин
E-mail: toch56@mail.ru

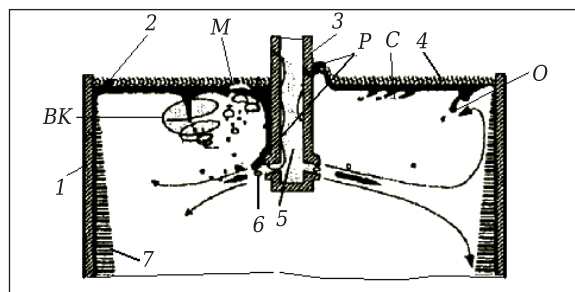


Рис. 2. Схема захвата НВ в кристаллизаторе: 1 — кристаллизатор; 2 — жидкая ШОС; 3 — погружаемый стакан; 4 — ШОС; 5 — металл; 6 — пузырьки газов (аргона); 7 — оболочка слитка; ВК — вихрь Кармана; М — захват ШОС при возмущении межфазной поверхности двух жидкостей пузырьками аргона; Р — захват ШОС при возникновении нестационарного перепада давления вблизи стакана; С — нерегулярный захват внезапным сдвигающим потоком; О — регулярное срезание обратным потоком

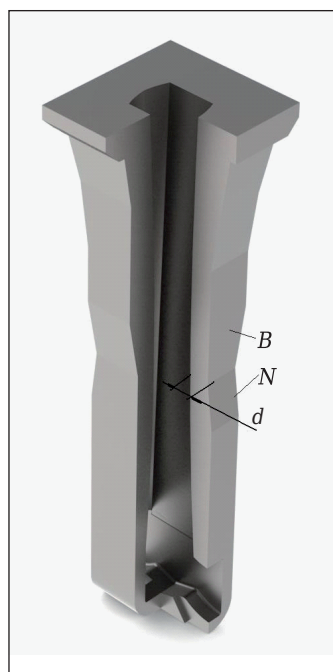


Рис. 3. Модернизированный погружаемый стакан: В, N — верхняя и нижние боковые поверхности стакана и d — минимальная толщина стенки стакана, измененные в процессе модернизации

– вовлечение при разрушении пузырьков аргона, выходящих из отверстий стакана и всплывающих в стали;

– вовлечение вследствие пониженного давления у тыльной стороны погружаемого стакана при обтекании стакана сталью с постоянной скоростью.

С увеличением скорости разливки повышается и скорость потока стали в кристаллизаторе. В связи с этим становятся еще важнее проведение анализа механизма захвата НВ и разработка методов управления потоком стали в кристаллизаторе. Если внезапно образуется односторонний поток, то на стороне погружаемого стакана, где усили-

лось истечение, резко усиливается и обратный приток металла. Вследствие такого нестационарного течения на противоположных сторонах стакана возникает перепад давления гораздо более сильный, чем в условиях нормального истечения. Под влиянием этого перепада ШОС опускается вдоль поверхности стакана. Если ШОС опускается до уровня выходных отверстий стакана, то истекающая струя стали дробит ее и вовлекает в объем металла. Таким механизмом вполне можно объяснить присутствие мелких НВ в слитке. Перепад давления, возникший из-за резкого одностороннего потока стали, служит движущей силой для перемещения ШОС вниз по погружаемому стакану. Анализ движения потоков стали из промежуточного ковша в кристаллизатор показал, что использование погружаемого стакана в виде трубы с фланцем, глухим дном и расположенными диаметрально боковыми выпускными отверстиями, примыкающими ко дну, имеет ряд недостатков. Высокая скорость выпуска жидкой стали через боковые выпускные отверстия приводит к тому, что струи жидкой стали достигают кристаллизатора и разъедают его узкие боковые стенки, что вызывает расплавление корки формирующегося сляба и создает возмущения, которые препятствуют образованию и росту этой корки. Это приводит к появлению дефектов поверхности сляба (трещин, раковин, вмятин), а также включений частиц ШОС.

Для повышения качества слитков за счет существенного снижения циркуляционных потоков жидкого металла в кристаллизаторе и стабилизации условий разливки разработан ряд кристаллизаторов и погружаемых стаканов [8, 9].

Рассмотрена система промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор одноручевой комбинированной криволинейной слябовой МНЛЗ. Кристаллизатор имеет следующие технические характеристики: базовая ширина 2530 мм, толщина 300 мм, высота 900 мм. Исследование выполняли для двух конструкций погружаемых стаканов. На рис. 3 показаны конструкция погружаемого стакана и параметры, измененные в процессе его модернизации. Основное отличие модернизируемого стакана — уменьшение размеров образующей поверхности, обеспечивающих увеличение рабочего зазора а (см. рис. 1). Разработана модель движения потоков стали в системе промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор. При ее составлении использованы уравнения Навье – Стокса, неразрывности потока, конвективной диффузии. Соответствующие уравнения имеют вид [3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{v}, \\ \nabla \vec{v} = 0, \\ \vec{u} \nabla C - D \nabla^2 C = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где $\vec{v}$ — вектор скорости жидкости; $\vec{F}$ — объемные силы; p — давление жидкости; ∇p — градиент дав-

ления; ν — коэффициент кинематической вязкости; $\nabla^2 \vec{v}$ — лапласиан $\vec{v}$; ρ — плотность стали; $\vec{u}$ — вектор скорости движения частиц включений; C — концентрация примеси; D — коэффициент диффузии.

Геометрия модели принята в зависимости от конструкции и глубины погружения выбранного стакана и параметров кристаллизатора. Масштаб модели 1:1. При расчете турбулентных течений металла в кристаллизаторе используется $(k - \epsilon)$ -модель турбулентной вязкости [2, 10]. При этом считается, что на основании гипотезы Буссинеска коэффициент вязкости, входящий в уравнения Навье – Стокса, включает молекулярную вязкость μ и турбулентную вязкость μ_t . При составлении математической модели приняты следующие допущения: объем промежуточного ковша [11, 12], из которого подается сталь, изначально заполнен; вязкость стали зависит от ее агрегатного состояния; скорость истечения металла из промежуточного ковша в кристаллизатор постоянна и задана.

Математическое моделирование осуществляли с использованием CAD-системы SolidWorks, пакет Flow Simulation, при начальных и граничных условиях. Начальные условия дополняют уравнения (1): температура металла в промежуточном ковше 1527 °С, скорость вытягивания заготовки 1,0 м/мин, динамическая вязкость стали 0,006 Па·с. Граничные условия учитывают темпе-

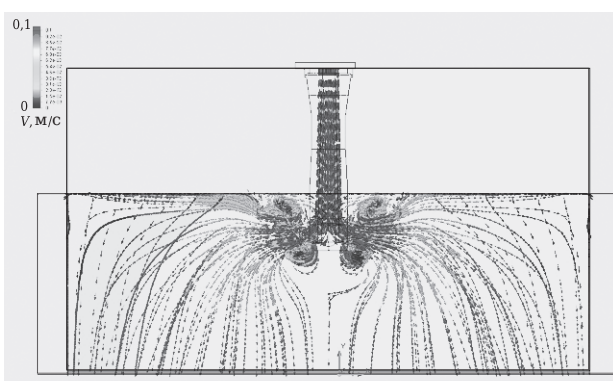


Рис. 4. Траектории движения потоков металла в кристаллизаторе при использовании модернизированного погружаемого стакана

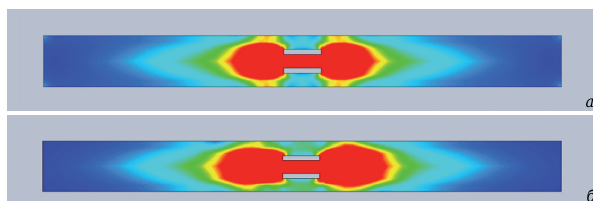


Рис. 5. Скорость движения потоков стали в кристаллизаторе (поперечные разрезы) при использовании существующего погружаемого стакана (а) и модернизированного (б)

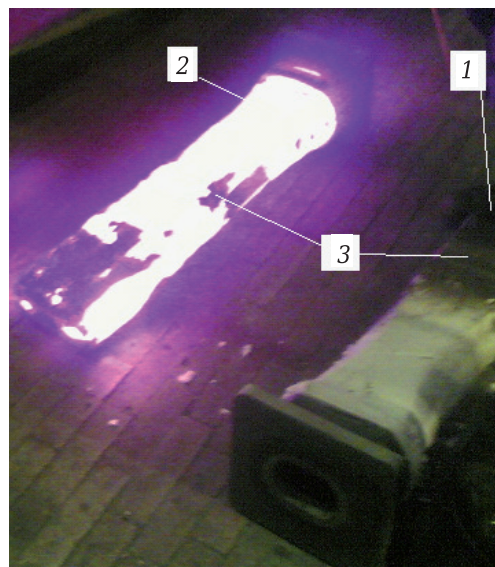


Рис. 6. Погружаемый стакан до (1) и после испытаний (2); 3 — плоскость стакана, измененная в процессе модернизации

ратуру нагрева погружаемого стакана до 930 °С, изменение температуры стенок кристаллизатора от 250 до 150 °С вдоль фронта движения заготовки и температуру ШОС на поверхности зеркала металла в кристаллизаторе 1230 °С.

Анализ изменения траекторий потоков и скоростей стали в кристаллизаторе (рис. 4, 5) свидетельствует о наличии вихревых потоков, направленных к границе раздела сталь – ШОС. Это приводит к захвату составляющих ШОС и последующему снижению качества непрерывной заготовки по содержанию НВ. Модернизированный стакан создает меньшую степень завихрения вблизи границы металл – ШОС. Модернизированный погружаемый стакан после испытаний показан на рис. 6. Стакан отработал полный цикл разливки на слябовой МНЛЗ без замечаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена конструкция модернизированного погружаемого стакана с рациональной рабочей поверхностью для подвода металла в кристаллизатор. Новые погружаемые стаканы позволяют повысить качество слябов за счет уменьшения турбулентности потоков стали и, соответственно, снизить глубину проникновения струй металла в область кристаллизующегося сляба, что обеспечивает благоприятные условия для формирования затвердевающего слитка.

Снижение скорости выпуска жидкой стали через боковые выпускные отверстия стакана приводит к тому, что уменьшается сила столкновения струй жидкой стали при достижении боковых стенок кристаллизатора. Это обеспечивает формирование прочной корки сляба.

Снижается интенсивность циркуляции потоков расплавленной стали, обеспечивая обогрев ШОС без возмущений на уровне мениска кристаллизатора. Уменьшение турбулентности и скорости потоков стали приводит к снижению образования завихрений на уровне мениска, благодаря чему частицы разливочной смеси, покрывающей мениск, не втягиваются в слаб. Это уменьшает число дефектов его поверхности и по-

вышает качество получаемых слитков стали.

Результат проведенных модельных и промышленных исследований и внедрения новых погружаемых стаканов — снижение количества НВ в разливаемом металле на протяжении всего цикла работы системы промежуточный ковш — погружаемый стакан — кристаллизатор и, как следствие, повышение качества разливаемого металла.

Библиографический список

1. **Самойлович, Ю. А.** Влияние конфигурации разливочного стакана на течение расплава в затвердевающем тонком слябе / Ю. А. Самойлович // *Металлург.* — 2009. — № 6. — С. 51–56.
2. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.
3. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 5. — С. 3–5.
- Vdovin, K. N.** Analysis of operation of a steel-pouring ladle-tundish system for a section CBCM and improved refractory structures for the tundish receiving chamber / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223.
4. **Вдовин, К. Н.** Анализ работы системы сталеразливочный ковш — промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — P. 3–5.
- Vdovin, K. N.** Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four – strand continuous caster / K. N. Vdovin, Viktor V. Tochilkin, Vasilii V. Tochilkin // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8.
5. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Нефедов, В. В. Точилкин // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 2014. — № 3. — С. 23–27.
- Vdovin, K. N.** Intake chamber of the tundish in a continuous slab-casting machine / K. N. Vdovin, E. A. Melnichuk, A. V. Nefedov, V. V. Tochilkin // *Steel in Translation.* — 2014. — Vol. 44, № 3. — P. 186–189.
6. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 11. — С. 3–7.
- Vdovin, K. N.** Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573.
7. **Зекели, Дж.** Компьютерное конструирование (CAD–
- САМ-метод) промежуточного разливочного устройства / Дж. Зекели, Н. Эль-Кадах // *Инжекционная металлургия'86 : труды конференции ; пер. с англ. под ред. В.А. Кудрина.* — М. : Металлургия, 1990. — С. 134–146.
8. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // *Новые огнеупоры.* — 2013. — № 11. — С. 10–13.
- Vdovin, K. N.** Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 435–437.
9. **Пат. 33526 Российская Федерация.** Устройство для подвода металла в кристаллизатор / Рашников В. Ф., Тахаудинов Р. Ф., Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Корнеев В. М., Осипов В. М., Мацко Е. Ю. ; заявл. 07.07.03 ; опубл. 27.10.03, Бюл. № 30.
10. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разливки стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // *Металлург.* — 2014. — № 4. — С. 80–82.
- Vdovin, K. N.** Improvement of steel pouring in section CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // *Metallurgist.* — 2014. — Vol. 58, № 3/4. — P. 306–309.
11. **Вдовин, К. Н.** Новые вставки из пластичных огнеупоров для защиты струи металла при разливке на МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 7. — С. 41–43.
- Vdovin, K. N.** New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Marochkin [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320.
12. **Семенов, М. В.** Методика расчета работоспособности элементов промежуточного ковша МНЛЗ / М. В. Семенов, В. В. Точилкин // *Вестник машиностроения.* — 2007. — № 6. — С. 41–43.
- Semenov, M. V.** Technique for calculating the effectiveness of the elements of the intermediate ladle of a CBCM / M. V. Semenov, V. V. Tochilkin // *Russian Engineering Research.* — 2007. — Vol. 27, № 6. — P. 347–349. ■

Получено 28.11.16

© К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин,
Е. А. Мельничук, Виктор В. Точилкин, 2017 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. 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. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. 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. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, 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, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по E-mail.

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

Springer Nature предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com

Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

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. 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 present 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 format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in format PDF.

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

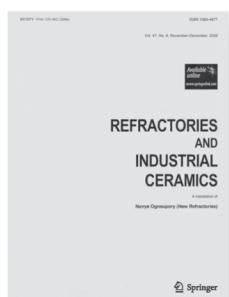
Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

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

Springer Nature provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com.

This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



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 ст

К. т. н. Л. М. Аксельрод¹(✉), О. Н. Пицик², И. Г. Маряев²,
О. А. Маряева², В. А. Устинов²

¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.3:66.041.57.043.1

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Описана методика динамического моделирования клинкероустойчивости огнеупоров периклазошпинельного состава производства Группы Магнезит. Исследована микроструктура огнеупоров после проведения испытаний, определена степень устойчивости новых видов огнеупоров к воздействию корродиента.

Ключевые слова: периклазошпинельный огнеупор, вращающиеся цементные печи, клинкероустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Успешное применение огнеупоров периклазошпинельного состава производства Группы Магнезит во вращающихся печах для получения цементного клинкера, работающих как по сухому способу, так и по мокрому, основано на многолетних исследованиях, а также на систематическом мониторинге службы огнеупоров в конкретных условиях. Это позволяет совершенствовать требования к новым материалам и технологические процессы производства. Для конкретных условий эксплуатации в различных зонах печей выбор огнеупоров определяется комплексом характеристик. Это сочетание критериев оценки химических процессов и термомеханической нагрузки, наблюдающихся в процессе обжига цементного клинкера [1].

Обычно ресурс эксплуатации футеровки вращающихся печей (длительность межремонтного периода) определяется ее стойкостью в зоне спекания. Разработаны две серии новых типов периклазошпинельных огнеупоров для этой зоны:

- ПШПЦ 86Е, ПШПЦ 86АЕ, ПШПЦ 86N;
- ПШПЦ 832, ПШПЦ 832а-1, ПШПЦ 851, ПШПЦ 831, ПШПЦ 852.

Огнеупоры производятся на Саткинской производственной площадке Группы Магнезит и эксплуатируются на многих цементных заводах; остаются востребованными также серийные изделия марок ПШПЦ 81 и ПХЦ.

Оценка пригодности тех или иных огнеупорных материалов для конкретных условий службы оценивается с использованием более десятка показателей, включая многоплановый анализ структуры огнеупорного материала [2]. Как известно, образование гарнисажа на рабочем слое футеровки, особен-

но в зоне спекания, начинается с миграции жидкого расплава в структуру огнеупора. Жидкий расплав взаимодействует с огнеупорным материалом, образуя интерслой, который препятствует разрушению огнеупорного материала на большую глубину [3].

При проведении комплекса исследований, направленных на дальнейшее совершенствование огнеупорного материала, разработана и внедрена новая методика динамического моделирования процесса клинкероустойчивости. Динамический способ определения устойчивости огнеупоров к воздействию цементного клинкера позволяет получить результаты в условиях, более приближенных к реальным по сравнению с тигельным методом, использующимся ранее [1].

ДИНАМИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ НА КЛИНКЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ

Прототипами разработанной методики являются «Rotary kiln test» (www.difk.de) и американский стандарт [4]. Из испытуемых изделий каждой марки были изготовлены образцы трапециевидальной формы размерами 220×78×57×40 мм (угол 15°), которые были попарно вмонтированы в лабораторную вращающуюся печь, оборудованную кислородно-газовой горелкой (рис. 1).

В процессе испытания печь разогревали от температуры окружающей среды (10 °С) до максимальной температуры 1700 °С (±15 °С) за 3 ч 25 мин со скоростью 8–11 °С/мин. Перед началом разогрева в печь загружали шлам в количестве 0,5 кг. Проведено 7 термоциклов (охлаждение – выдержка – нагрев – выдержка) с добавлением шлама после каждого термоцикла. Общая длительность испытания 16 ч 10 мин, количество загруженного в печь шлама 4 кг. В качестве основы корродирующего агента использовали сырьевой шлам, отобранный на предприятии ОАО «Вольскцемент». Химический состав шлама, мас. %: Al₂O₃ 3,0, SiO₂ 12,8, CaO



Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com



Рис. 1. Барабанная печь в режиме разогрева. Регулировка интенсивности работы газовой горелки

41,8, Fe_2O_3 3,9, K_2O 0,6, Na_2O 0,2, S 0,3; $\Delta m_{\text{прк}}$ 34,1 %. Минерально-фазовый состав сырьевого шлама (по данным рентгенофазового анализа с использованием дифрактомера X'tra фирмы ARL), мас. %: кальцит (CaCO_3) 82–85, кварц 10–12, Fe_2O_3 2–3, глинистые минералы 2–4 (в основном мусковит $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$).

Для увеличения агрессивности реагента использовали добавку K_2SO_4 к сырьевому шламу (в соотношении 2 : 8). Тест на клинкероустойчивость проведен для усовершенствованных выбранных марок изделий ПШат-1, ПШПЦ 86АF и ПШПЦ 832а-1; последняя марка характеризуется минимизированным содержанием Cr_2O_3 (2–4 %) и обладает повышенной склонностью к образованию обмазки. Апробирован также огнеупор марки ПШПЦ 81а-1 (производится с 2013 г.) как усовершенствованная марка изделий ПШПЦ 81 (производится с 1989 г.). Основные физико-химические показатели тестируемых материалов приведены в табл. 1.

После завершения испытания футеровка была разобрана. На рабочей поверхности изделий после испытаний (рис. 2) обнаружен гарнисажный слой следующего состава, мас. %: трехкальциевый (Ca_3SiO_5) и двухкальциевый (Ca_2SiO_4) силикаты 83–84, браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ 12–15, а также периклаз и трехкальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ по

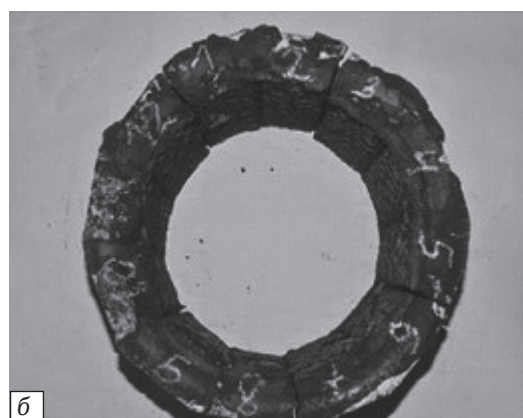


Рис. 2. Образцы до (а) и после испытаний (б)

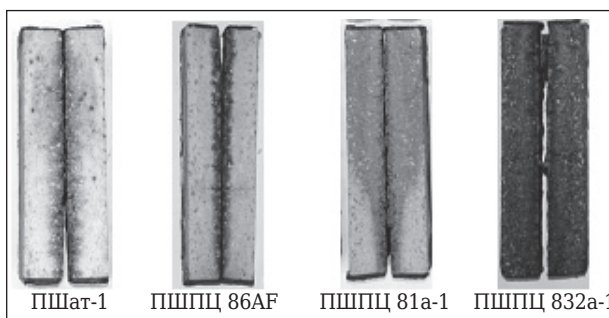


Рис. 3. Вид образцов в разрезе после теста

1–2 %. В продольном разрезе образцов наблюдается цветовая зональность: 1–2 мм — слой гарнисажа темно-коричневого или черного цвета, зона про-

Таблица 1. Характеристика периклазошпинельных изделий

Показатели	ПШПЦ 86АF	ПШПЦ 832а-1	ПШПЦ 81а-1	ПШат-1
Массовая доля, %:				
MgO	86,0	84,0	84,7	86,4
Al ₂ O ₃	10,9	6,0	10,2	11,3
SiO ₂	0,71	1,80	1,70	0,31
ZrO ₂	–	–	–	~1
Cr ₂ O ₃	–	3,0	–	–
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,00	3,00	2,94	3,05
Открытая пористость, %	15,5	15,0	17,0	14,4
Предел прочности при сжатии, МПа	66	65	70	57,1
Температура начала размягчения, °С (ГОСТ 4070–2000)/(ИСО 1893–89 при T ₀₅)	>1680/>1700	1630/1610	1560/1570	>1680/>1680
Термостойкость (1300 °С – вода/воздух), теплосмены	24/>30	20/>30	17/>30	30/>30
Теплопроводность при 1300 °С, Вт/(м·К)	3,27	3,35	3,34	3,06
Газопроницаемость, мкм ²	0,259	0,586	0,380	0,256

Таблица 2. Минерально-фазовый состав образцов в зоне пропитки (рабочая подзона)

Компонент	Содержание компонента, %, в образцах огнеупора			
	ПШат-1	ПШПЦ 86AF	ПШПЦ 832a-1	ПШПЦ 81a-1
Периклаз	69–70	70–72	72–73	74–75
Алюмомагнезиальная шпинель (АМШ)	17–18	12–14	4–6	11–12
Хромшпинелид	–	–	4–7	–
Силикаты:				
двухкальциевый	2–4	2–3	2–4	3–4
мервинит	1–2	1–2	2–4	1–2
Алюминат кальция	2–3	4–5	4–5	3–5
Цирконат кальция	~1	–	–	–
Браунмиллерит	1–2	1–2	1–3	1–2
Щелочные алюмосиликаты	1–2	4–5	3–5	3–4

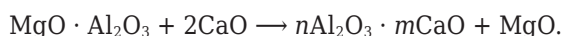
питки коричневого цвета и зона светло-бежевого цвета на холодном конце огнеупора (рис. 3).

Зона пропитки представлена следующими подзонами: рабочей (минерально-фазовый состав указан в табл. 2), горячей и переходной, образование которых обуславливает глубинная пропитка порового пространства расплавом клинкера и фазами его взаимодействия с компонентами огнеупора (мервинит, алюминат кальция, щелочные (K, Na) алюмосиликаты). Вследствие заполнения порового пространства пропитывающими компонентами подзоны имеют уплотненную микроструктуру по сравнению с образцами до испытаний.

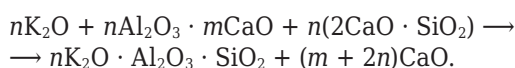
Рабочая подзона контактирует непосредственно с гарнисажем. В зависимости от состава изделия ее мощность колеблется от 3–4 (для изделий ПШПЦ 86 и ПШат-1) до 7 мм (для изделий ПШПЦ 832a-1). Пропитывающими компонентами в рабочей подзоне являются двухкальциевый силикат (белит), реже браунмиллерит, иногда алюминат кальция (рис. 4); при этом отмечено полное отсутствие пленок и зерен АМШ или хромита в матрице.

Горячая подзона — темно-коричневого цвета, следует за рабочей подзоной без четкой границы между ними. Она пропитана вторичными алюминатами кальция и в меньшей мере щелочными алюмосиликатами. Образованию алюминатов

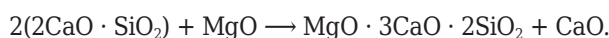
кальция способствуют процессы коррозионного разъедания зерен и пленок АМШ $MgO \cdot Al_2O_3$ (и хромита при наличии его в составе) непосредственно при контакте с компонентами гарнисажа (рис. 5), описанные химической реакцией



Образованию щелочных алюмосиликатов способствует взаимодействие избытка оксидов щелочных металлов (K_2O) с силикатной и алюминатной фазами по общей химической реакции



Переходная подзона — от бело-серого до светло-бежевого цвета, следует за горячей подзоной. Основными пропитывающими компонентами являются вторичный мервинит, реже щелочные алюмосиликаты (рис. 6). Процесс образования вторичного мервинита можно представить в виде реакции взаимодействия двухкальциевого силиката с периклазом:



Холодная зона — наиболее удаленная зона от контактной, рабочей поверхности. В поровом пространстве зоны образцов обнаружены следы

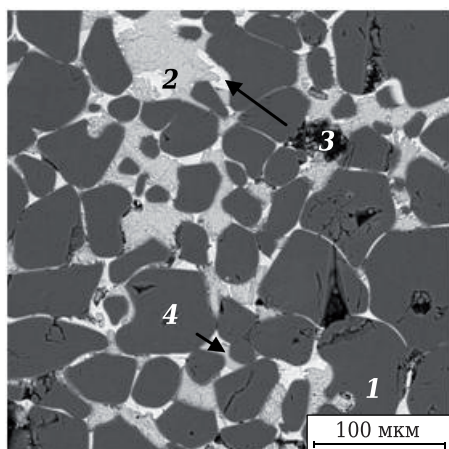


Рис. 4. Микроструктура зоны пропитки (рабочая подзона) изделий ПШПЦ 81a-1 после испытаний: 1 — периклаз; 2 — двухкальциевый силикат; 3 — браунмиллерит; 4 — алюминат кальция

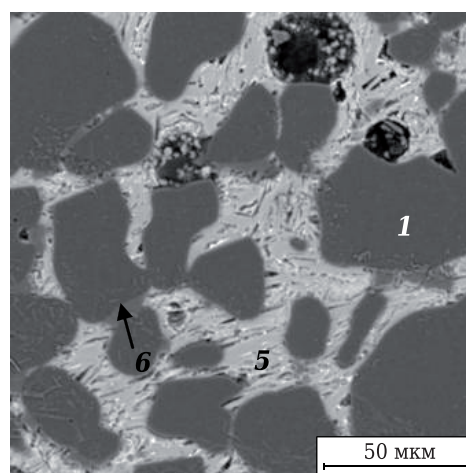


Рис. 5. Микроструктура зоны пропитки (горячая подзона) изделий ПШПЦ 81a-1 после испытаний: 1 — периклаз; 5 — алюминат железа; 6 — АМШ (пленки)

водорастворимых солей сульфата калия, проникшие по поровому пространству с газовыми потоками в процессе испытаний [5].

Площадь пропитки изделий марки ПШат-1 составляет 46,5 %, аналогичный показатель у изделий ПШПЦ 86АФ составляет 49,1 %. Глубина пропитки, согласно диаграмме (рис. 7), также минимальна для изделий ПШат-1 и составляет около 19,0 мм, что сопоставимо с уровнем данного показателя у изделий ПШПЦ 86АФ. Усовершенствованные армированные огнеупоры ПШПЦ 81а-1 и ПШПЦ 832а-1 характеризуются практически идентичным уровнем площади (52–53 %) и глубины пропитки (21–23 мм). Коррозионный износ зерен шпинели наблюдается только в рабочей подзоне и на участках контакта огнеупора с гарнисажем. Взаимодействие идет через матрицу: вначале проникает газовая фаза, затем по порам, поверхность которых активирована и смачиваемость повышена, силикаты проникают вглубь структуры.

Таким образом, наиболее устойчивыми к воздействию применяемого в качестве корродиента шлама являются изделия марки ПШат-1. Минимальная пропитка огнеупора компонентами гарнисажа вглубь обусловлена его структурными особенностями — наибольшим количеством мелких изолированных пор (4–6 %) при минимальном содержании открытых сообщающихся и канальных пор, что подтверждается наименьшими показателями открытой пористости изделий (14–15 %) и газопроницаемости 0,256 мкм² (см. табл. 1). Присутствующие в матрице прослойки цирконата кальция, образовавшиеся при взаимодействии цирконийсодержащего компонента с двухкальциевым силикатом и свободной известью, создают дополнительный барьер разъеданию и проникновению агрессивных компонентов вглубь огнеупора.

Учитывая основные особенности микроstructures изделий после испытаний, по устойчивости к воздействию корродиента их можно условно разделить на 2 группы: ПШат-1, ПШПЦ 86АФ → ПШПЦ 832а-1, ПШПЦ 81а-1. Сформированная уплотненная матрица основных огнеупоров обуславливает повышение их коррозионной устойчивости [5], что подтверждается полученными данными (см. рис. 7).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Проведена оптимизация вещественного и зернового составов традиционных периклазошпинельных огнеупоров. Принципиально была поставлена задача уменьшить склонность огнеупора к пропитке активными компонентами расплава клинкера и повысить его эластичность и термостойкость. Комбинация материалов (периклаза и плавленной шпинели) различного качества с подбором оптимального фракционного состава в основе огнеупора, а также усовершенствованный специальный состав матрицы позволяют получить в обжиге износостойкую структуру с вы-

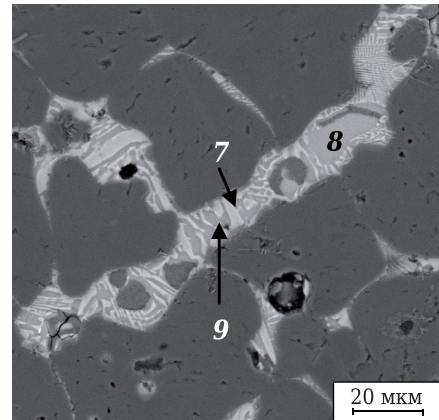


Рис. 6. Микроструктура переходной подзоны изделий ПШПЦ 81а-1 после испытаний: 7 — мервинит; 8 — калиевый алюмосиликат; 9 — натриевый алюмосиликат

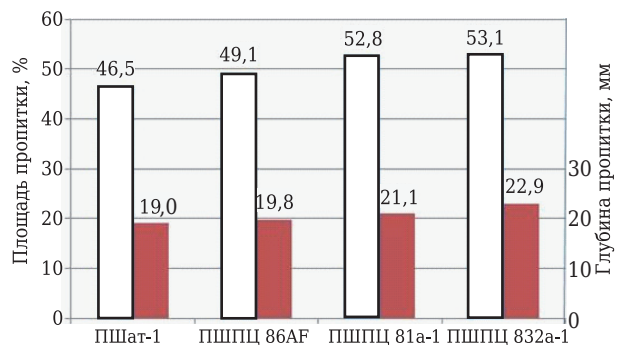


Рис. 7. Площадь пропитки (□) и глубина пропитки (■) изделий после проведения теста

сокой степенью защиты от термомеханических нагрузок. Отличительной особенностью новой итерации цементных марок изделий является повышенная термостойкость, превышающая в 1,5 раза ранее получаемые аналогичные показатели.

Для прогнозирования поведения огнеупора при взаимодействии с цементным клинкером выполнен комплекс исследований структуры изделий до и после испытаний на клинкероустойчивость. Минимальное количество примесей в сочетании с высокотемпературным обжигом гарантирует образование в изделиях прямой связи. Особенностью изделий ПШат-1 является также высокочистая матрица с прямой шпинельной связью, усиленная присутствием цирконата кальция, который образуется в процессе высокотемпературного обжига изделий; присутствие Cr_2O_3 в изделиях ПШПЦ 832а-1 способствует формированию гарнисажа на рабочем слое футеровки. В процессе службы во вращающихся печах обжига цементного клинкера подобная композиционная матрица огнеупора в сочетании с оптимальным соотношением зерен наполнителя обеспечивает ему высокую степень защиты против химической коррозии и абразивного износа.

Высокие показатели термостойкости (>30 водяных теплосмен) в сочетании с повышен-

ной температурой деформации под нагрузкой (>1680 °С) позволяют огнеупору успешно противостоять термомеханическим нагрузкам. Новый вид продукции характеризуется высокими показателями свойств, сопоставимыми с характеристиками импортных огнеупоров.

Усовершенствованные периклазошпинельные огнеупоры используются на ряде предприятий с 2013 г. Первая футеровка зоны обжига вращающейся печи обжига цементного клинкера по сухому способу (диаметр 4,4 и длина 52 м) с использованием изделий марки ПШПЦ 86АФ показала стойкость более 500 сут (ООО «Южно-Уральская ГПК»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены лабораторные исследования клинкероустойчивости периклазошпинельных изделий производства Группы Магнезит динамическим методом в печи барабанного типа с применением в качестве корродирующего агента смеси шлама предприятия ОАО «Вольскцемент» с добавкой 20 % K_2SO_4 . Результаты исследования особенностей микроструктуры огнеупоров после испытаний на клинкероустойчивость показали высокую степень сопротивления изделий ма-

рок ПШат-1, ПШПЦ 86АФ, ПШПЦ 81а-1 и ПШПЦ 832а-1 к воздействию корродиента. Применение новых материалов и конструкционных решений позволяет увеличить межремонтный период эксплуатации вращающихся печей и улучшить технико-экономические показатели их работы.

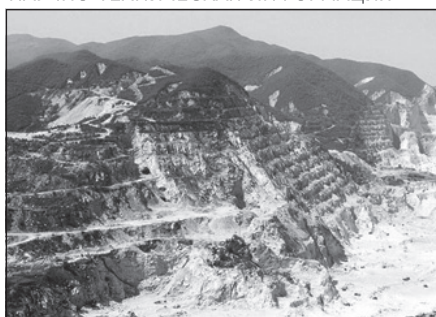
Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Новые огнеупорные материалы ООО «Группа Магнезит» / Л. М. Аксельрод, В. А. Устинов, О. Н. Пицик [и др.] // Цемент и его применение. — 2011. — Май – июнь. — С. 72–77.
2. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgia, 1982. — 208 с.
3. **Шубин, В. И.** Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М. : Стройиздат, 1975. — 70 с.
4. Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials // ASTM C874–99.
5. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник ; под ред. И. Д. Кашеева. Кн. 2 : Служба огнеупоров. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 656 с. ■

Получено 10.05.16

© Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицик, И. Г. Марясев,
О. А. Марясева, В. А. Устинов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017

Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магнезитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.informed.com



А. В. Звездин, Т. Б. Брянских, д. т. н. А. И. Нижегородов (✉)

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет», г. Иркутск, Россия

УДК 622.367.8:66.042.27

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОГЛОЩАТЕЛЬНО-ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрен способ определения поглотительно-отражательной способности единичного вермикулитового зерна и плотного однослойного массива вспучивающегося вермикулита, находящегося на плоскости в условиях теплового излучения. На основе экспериментального графика дегидратации весь процесс обжига и механической трансформации вермикулита разбивается на стадии. Для каждой стадии авторы определяют усредненные показатели отражательной и поглотительной способности, исходя из идеализированного представления о том, что боковые стороны зерен благодаря чешуйчатой структуре полностью поглощают лучистую энергию нагревательных элементов, а торцевые — полностью ее отражают. Исходя из средневзвешенных значений оптических свойств зерна и массива в целом на всем периоде термообработки, построена конечная статичная оптическая модель массива.

Ключевые слова: вермикулит, поглотительно-отражательная способность, степень черноты, статичная оптическая модель вермикулитового потока.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство минералов даже при значительном нагреве морфологически стабильны: изменяются некоторые физические свойства, но не внешний вид. Вермикулит с этой точки зрения является уникальным объектом. Поглощая тепловую энергию при температуре излучателей 500–800 °С, он трансформируется не только по размерам и форме, но по структуре и свойствам так сильно, как ни один другой минерал. Очевидно, что эта трансформация влечет за собой весьма существенное изменение оптических свойств — поглотительной (α), отражательной (ρ), излучательной (ϵ) и пропускательной (τ) способности как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне длин волн. Обзор более чем двухсот источников информации в период с 2007 по 2016 г., посвященных исследованиям вермикулита, направленный на поиск экспериментальных значений показателей α , ρ , ϵ и τ , не дал результатов: таких данных нет. Это указывает на то, что, по-видимому, никто не ставил подобных экспериментов.

Но можно ли вообще поставить эксперимент, в котором указанные оптические характеристики будут непосредственно определены? Следует учесть, что их значения нужно установить для весьма узкого диапазона длин волн теплового излучения 0,78–40 мкм [1], поэтому зада-

ча представляется довольно сложной. Но надо учесть и то, что процесс полной трансформации вермикулита от плоских частиц до вспученных, многократно увеличившихся в размерах зерен чешуйчатой структуры в указанном выше температурном диапазоне длится 1,8–4 с [2, 3]. За это время все физические, в том числе и оптические, свойства непрерывно и быстро изменяются, поэтому задача становится практически невыполнимой. Конечно, изучение оптических свойств вермикулита различных месторождений проводилось, но в этих экспериментах путем анализа спектров поглощения определялся химический состав минерала [4, 5].

Цель работы — получение статичной аналитической модели, описывающей поглотительно-отражательную способность однослойного массива вспучивающегося вермикулита в условиях теплового излучения. Ниже будет показано, что все-таки возможен простой статистический эксперимент, результаты которого будут способствовать созданию искомой аналитической модели.

МОДЕЛЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЕДИНИЧНОГО ЗЕРНА

Процесс механической трансформации плоских частиц в объемные вспученные зерна со сложной чешуйчатой структурой, происходящий в режиме термоудара, вызываемого дегидратацией химически связанной воды (до 20 % массы исходного минерала), можно примерно распределить по стадиям. Для этого потребуется экспериментальная кривая дегидратации верми-



А. И. Нижегородов
E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

кулита, многократно полученная не только при проведении опытов, но и в производственных условиях на электрических модульно-спусковых печах различных модификаций (рис. 1) для разных видов концентратов [6, 7]. На рис. 2 показан график изменения относительной насыпной плотности вермикулита, определяемой отношением $\rho_0 = \rho_n / \rho_k$, от времени прохождения частиц по модулям печи t (ρ_n — начальная насыпная плотность вермикулитового концентрата, кг/м³; ρ_k — конечная насыпная плотность вспученного минерала, кг/м³). Графики построены по результатам измерений ρ_n и ρ_k вермикулита Ковдорского месторождения марок КВК-1, КВК-2

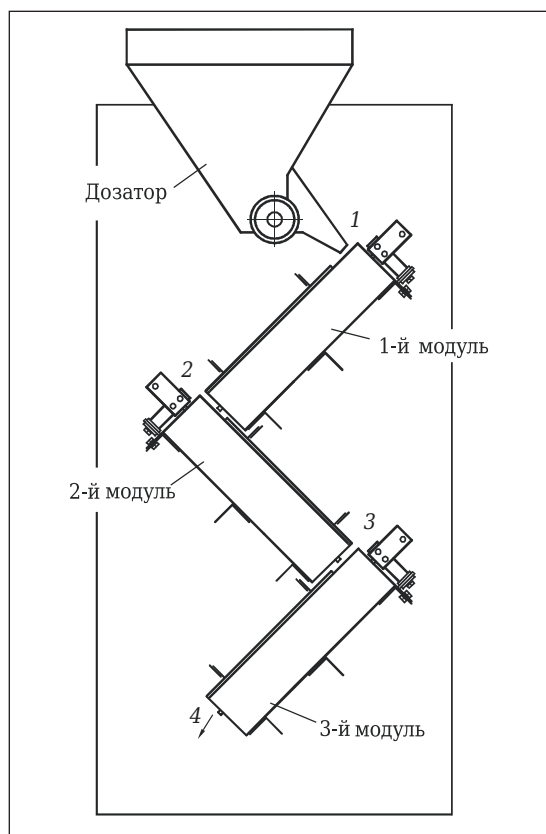


Рис. 1. Электрическая трехмодульная печь; цифрами показаны зоны пересыпания

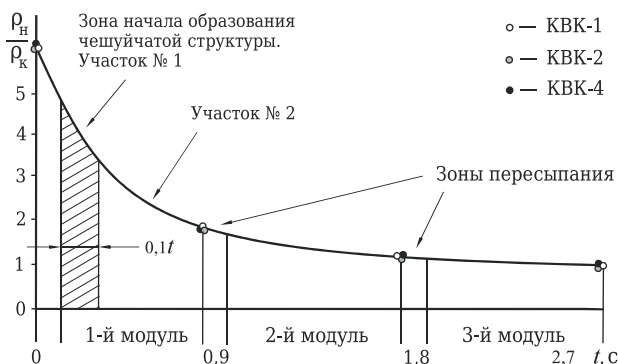


Рис. 2. Кривая дегидратации вермикулита Ковдорского месторождения при его движении по модулям печи

и КВК-3 (концентрат вермикулитовый ковдорский; цифра обозначает размерность частиц концентрата, мм [8]). Для концентратов Татарского и Кокшаровского месторождений [9, 10] кривые дегидратации укладываются практически в одну линию, поэтому кривую дегидратации можно считать универсальной [6].

Наиболее интенсивно вермикулит поглощает тепловую энергию на 1-м модуле: об этом можно судить по изменению относительной плотности ρ_0 — от 6 до 2. Это первая стадия, в ней можно выделить еще один участок предварительного нагрева. По визуальным наблюдениям через открытые торцы модулей обжига работающей печи, время движения на этом коротком участке составляет примерно $0,1t$ (t — полное время прохождения вермикулита в модулях печи). Здесь частицы вермикулита в основном еще сохраняют плоскую форму и обладают максимальной поглощательной способностью. За ним начинается процесс механической трансформации частиц и образования чешуйчатой структуры. Так, на выходе из 1-го модуля при $\rho_0 \sim 2$ пробы, взятые из зоны пересыпания 2 на 2-й модуль (см. рис. 1), показывают ярко выраженное чешуйчатое строение зерен (рис. 3). Но они еще короткие, а в глубине зерен хорошо видны темные «холодные» зоны, указывающие на то, что дегидратация в них еще не произошла. На второй стадии при изменении ρ_0 от 2 до 1,15 процессы структурообразования замедляются. Здесь зерна частично вспучены и сами термоизолируют себя. Кроме того, в них уже накопилась значительная поглощенная теплота, и сами зерна не только поглощают и отражают лучистую энергию, но и излучают ее. Третья стадия заключительная; ρ_0 уменьшается всего на 0,15 единицы, и из 3-го модуля зерна вермикулита выходят полностью вспученные (рис. 4). Торцевые части зерен, которые по форме соответствуют исходным плоским частицам

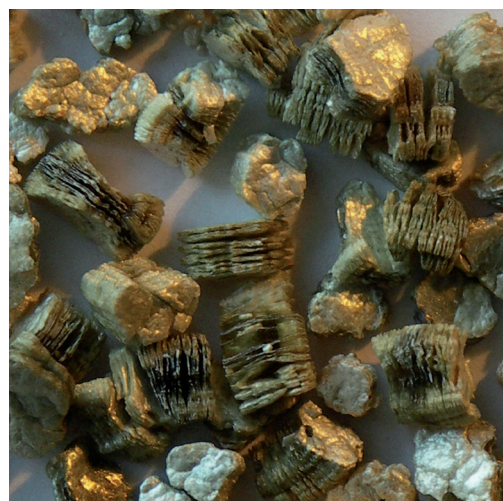


Рис. 3. Вермикулит в пробе, взятой в зоне пересыпания 2 (фрагмент фотографии)

концентрата, обладают золотистым цветом и хорошо блестят, что указывает на очень высокую отражательную способность в видимом световом диапазоне волн. Боковые стороны имеют бледно-желтый, белесый оттенок и выглядят матовыми. Их отражательная способность не столь ярко выражена.

Рассмотрим вспученное зерно на схеме, показанной на рис. 5. Идеализируя аналитическую модель поглотительно-отражательной способности зерна, сделаем следующие допущения:

1. Размеры всех одиночных зерен l_{00} и l_0 равны.
2. Торцевые поверхности (площади) f_0 на участке движения до $0,1t$ в первой стадии не пропускают и не отражают падающие потоки теплового излучения Q_n и обладают только поглотительной способностью ($\rho = 0, \alpha = 1, \tau = 0$).

3. Торцевые поверхности f_0 на втором участке движения $> 0,1t$ в первой стадии не пропускают и не поглощают падающие потоки Q_n и обладают только отражательной способностью ($\rho = 1, \alpha = 0, \tau = 0$).

4. Боковая поверхность f_{00} на участке движения $> 0,1t$ в первой стадии и в двух последующих не пропускают и не отражают падающие потоки теплового излучения Q_n и обладают только поглотительной способностью ($\rho = 0, \alpha = 1, \tau = 0$).

5. Значения оптических показателей единичного зерна в процессе теплового воздействия изменяются ступенчато на участках первой стадии и от стадии к стадии.

Допущение 2 основано на особо высокой поглотительной способности в тепловом диапазоне, что подтверждается очень быстрым изменением ρ_0 на участке № 1 (см. рис. 2). Допущение 3 основано на предположении, что при частично вспученном состоянии торцевые поверхности зерен, обладающие золотистым цветом, сильно блестят, что указывает на весьма высокую отражательную способность в видимом световом диапазоне волн. Допущение 4 основано на гипотезе о том, что при проникновении лучистой энергии вглубь зерен через тонкие щели между чешуйками вся она будет усвоена зерном по аналогии с моделью абсолютно черного тела, принятой в физике [11]. В общем виде аналитическая модель поглотительно-отражательной способности единичного зерна вермикулита имеет вид

$$\alpha + \rho + \tau = 1.$$

Рассмотрим изменение оптических показателей по стадиям, учитывая, что первая стадия разделена на два участка.

Первая стадия, участок № 1 ($0,1t$) (см. рис. 1). Форма частицы исходная — плоская, отношение размеров $l_{00} / l_0 \approx 0,1$. Поглощение полное ($\alpha = 1$), формула модели

$$1 + 0 + 0 = 1. \quad (1)$$



Рис. 4. Полностью вспученный вермикулит (фрагмент фотографии)

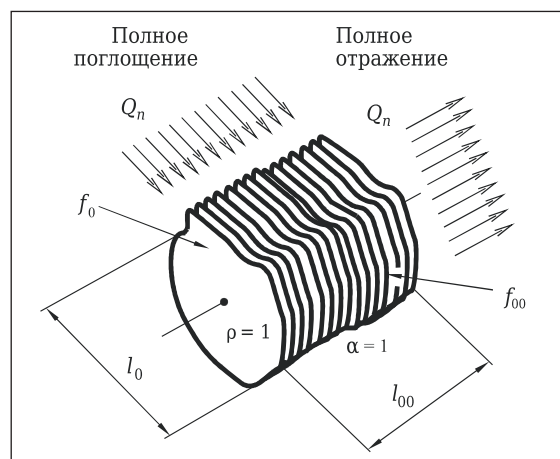


Рис. 5. Схема к модели поглотительно-отражательной способности вермикулитовых зерен

Первая стадия, участок № 2 до зоны пересыпания 2. Пробы из 2-й зоны пересыпания (см. рис. 3) показывают $l_{00} / l_0 \approx 1$. Среднее отношение размеров на участке № 2 $l_{00} / l_0 \approx (0,1 + 1) = 0,55$, соотношение площадей

$$\frac{f_{00}}{2 \cdot f_0} = \frac{\pi l_0 \cdot 0,55 l_0}{2 \cdot 0,25 \pi l_0^2} = 1,1.$$

Отношение площадей равно отношению поглотительной способности к отражательной, а их сумма равна единице. Решая систему уравнений

$$\alpha / \rho = 1,1 \text{ и } \alpha + \rho = 1, \quad (2)$$

находим формулу модели на участке № 2 первой стадии:

$$0,524 + 0,476 + 0 = 1. \quad (3)$$

Вторая стадия, участок между зонами пересыпания 2 и 3. Соотношение размеров при переходе во вторую стадию $l_{00} / l_0 = 1$. В конце третьей стадии это соотношение достигает 1–3 (см. рис. 4) при среднем значении 2. Тогда в зоне

пересыпания $3 l_{00} / l_0 = 1,5$, а среднее отношение l_{00} / l_0 на второй стадии будет равно $(1 + 1,5) / 2 = 1,25$. Соотношение площадей

$$\frac{f_{00}}{2 \cdot f_0} = \frac{\pi l_0 \cdot 1,25 l_0}{2 \cdot 0,25 \pi l_0^2} = 2,5.$$

Тогда система уравнений (2) изменится:

$$\alpha / \rho = 2,5 \text{ и } \alpha + \rho = 1,$$

а формулу модели на второй стадии можно будет представить равенством

$$0,714 + 0,286 + 0 = 1. \quad (4)$$

На третьей стадии $l_{00} / l_0 = (1,5 + 2) = 1,75$, а соотношение площадей

$$\frac{f_{00}}{2 \cdot f_0} = \frac{\pi l_0 \cdot 1,75 l_0}{2 \cdot 0,25 \pi l_0^2} = 3,5.$$

По аналогии со второй стадией формула модели представлена суммой

$$0,778 + 0,222 + 0 = 1. \quad (5)$$

Поскольку конечной задачей исследования является создание статичной модели поглотительно-отражательной способности однослойного вермикулитового массива как некой усредненной константы, то будет достаточно найти средневзвешенное значение показателей поглощения и отражения на всем временном интервале t :

$$\alpha_c = \frac{0,1 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0,524 + 0,9 \cdot 0,714 + 0,9 \cdot 0,778}{0,1 + 0,8 + 0,9 + 0,9} = 0,69,$$

$$\rho_c = \frac{0,8 \cdot 0,476 + 0,9 \cdot 0,286 + 0,9 \cdot 0,222}{0,1 + 0,8 + 0,9 + 0,9} = 0,31.$$

В данном случае для трехмодульной печи, на которой были получены графики дегидратации вермикулита (см. рис. 2), временной интервал t (сумма в знаменателе) равен 2,7 с [12]. Полученная аналитическая модель единичного вермикулитового зерна задана формулой

$$\alpha_c + \rho_c + \tau_c = 0,69 + 0,31 + 0 = 1, \quad (6)$$

которая может быть использована для математического моделирования процессов тепло-

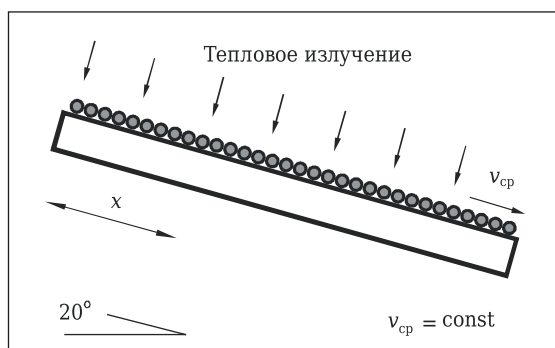


Рис. 6. Схема вибрационного перемещения сырья в печи с подвижной подовой платформой

усвоения вермикулита и теплопереноса в рабочих камерах модулей обжига электрических модульно-спусковых печей [6], но уже с учетом отражательной способности (ранее зерно принималось за абсолютно черное тело). В таких печах отсутствует сплошной плотный поток, зерна движутся за счет сил тяжести ускоренно, удаляясь друг от друга, и, обладая шестью степенями свободы, со всех сторон облучаются потоками теплового излучения.

При движении по поверхности вибрирующей подовой платформы печи со средней скоростью v_{cp} (рис. 6) и определенном соотношении параметров вибрации, наклона платформы, крупности материала, подачи дозатора и температуры на поверхности нагревательных элементов вспучивающиеся зерна образуют сплошной плотный однослойный поток. Модель такого массива будет существенно отличаться от модели единичного зерна.

Рассмотрим некоторые результаты проведенных наблюдений и расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходя из того, что в принятых выше допущениях боковые поверхности абсолютно черные, а торцевые полностью отражают лучистую энергию, эксперимент должен был ответить на вопрос, как распределятся зерна на пробнике в виде плоской поверхности на выходе из нижнего модуля электрической модульно-спусковой печи и на поверхности подвижной подовой платформы, совершающей колебания в собственной плоскости? Сколько зерен будет стоять на торце, а сколько лежать на боку? Если все зерна окажутся на боку, то в соответствии с допущением 4 по аналитической модели для одного зерна однослойный массив вспучивающегося вермикулита на поверхности платформы будет обладать только поглотительной способностью.

Первый эксперимент был проведен на концентрате Кокшаровского месторождения размерной группой 4 мм на модульно-спусковой печи, работающей в ООО «Иркутский вермикулит». Плоский пробник располагался под нижним модулем в зоне пересыпания 4 (см. рис. 1), и медленно продвигался так, чтобы выпадающие зерна укладывались на нем в один слой и практически без зазоров между ними. Затем с помощью тонкостенного металлического цилиндра

Таблица 1. Результаты первого эксперимента

Номер опыта	Количество зерен на боку	Количество зерен на торце
1	115	31
2	122	17
3	133	19
Среднее значение	370	67

диаметром 52 мм из массива вычленили три фрагмента и подсчитывали количество зерен, лежащих на боку и стоящих на торце. В табл. 1 приведены полученные результаты.

Поглощательная и отражательная способности однослойного вермикулитового массива на плоскости определяются простыми отношениями:

$$\alpha_m = 370 / (370 + 67) = 0,85,$$

$$\rho_m = 67 / (370 + 67) = 0,15.$$

Расчеты показывают, что поглощательная способность массива на плоскости возрастает по сравнению с единичным зерном на 23,2 % только за счет ориентированности зерен к положению на боку. Поломка зерен и уменьшение размера l_{00} при движении в печи хотя и происходит, все же подавляющее большинство зерен в массиве располагаются лежа.

Второй эксперимент проводили на вспученном кокшаровском вермикулите той же размерной группы. На рис. 7 показан опытный образец электрической печи с вибрационной подовой платформой без нагревательной системы. На подпружиненную платформу, возбуждаемую эксцентриковым приводом и совершающую колебания в собственной плоскости так, что зерна вермикулита при движении не отрывались от поверхности, подавали вспученный материал с пробника, взятый на выходе из модульно-спусковой печи. После остановки платформы с ее поверхности с помощью тонкостенного металлического цилиндра, как и в первом эксперименте, в произвольно выбранных местах вычленили три фрагмента и подсчитывали количество лежащих и стоящих зерен. В табл. 2 приведены полученные результаты.

В этом случае поглощательная способность несколько увеличилась, а отражательная снизилась, что, по-видимому, указывает на влияние колебаний, под действием которых часть стоящих зерен упадет:

$$\alpha_m = 408 / (408 + 64) = 0,864,$$

$$\rho_m = 64 / (408 + 64) = 0,136.$$

Если в первом эксперименте результаты были получены для полностью вспученных зерен, то здесь, чтобы определить осредненные оптические показатели, следует учесть их распределение по стадиям.

Таблица 2. Результаты второго эксперимента

Номер опыта	Количество зерен на боку	Количество зерен на торце
1	121	24
2	150	32
3	137	8
Среднее значение	408	64

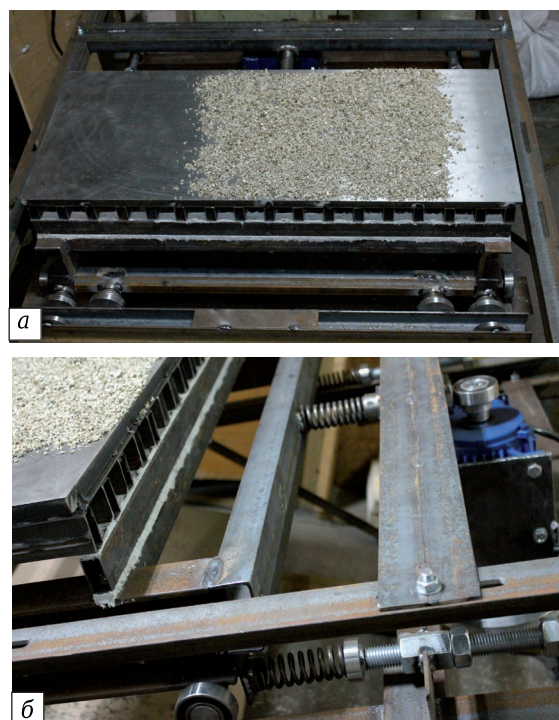


Рис. 7. Вибрационная подовая платформа печи без электронагревательной системы (а, б)

МОДЕЛЬ ОДНОСЛОЙНОГО ВЕРМИКУЛИТОВОГО МАССИВА

Для модели плотного однослойного вермикулитового массива, движущегося по поверхности наклонной подовой платформы печи, сделаем следующие допущения:

- массив имеет регулярную структуру расположения зерен на поверхности платформы, при которой пустоты между более крупными зернами заполнены зернами менее крупными;
- регулярная структура зерен по мере их движения не нарушается;
- благодаря сплошности потока вспучивающихся зерен тепловое излучение не проникает через их массив и не достигает поверхности платформы;
- нагрев платформы обеспечивается не потоком лучистой энергии, а кондуктивным переносом теплоты от нагревающегося вермикулита.

На участке № 1 (0,1t) первой стадии плоские частицы вермикулита обладают абсолютной поглощающей способностью, $\alpha = 1$. На участке № 2 первой стадии из-за соотношения размеров $l_{00} / l_0 \approx 1$ положения зерен на боку и на торце равновероятны, поэтому оптические показатели массива примерно равны поглощательной и отражательной способностям единичного зерна: $\alpha = 0,524$ и $\rho = 0,476$.

На второй и третьей стадиях l_{00} / l_0 равны 1,25 и 2, вероятность положения зерен на боку достигает максимума, поэтому статичная аналитическая модель поглощательно-отражательной

способности однослойного вермикулитового массива может быть описана показателями α_m и ρ_m , определенными как средневзвешенные значения на временном интервале t :

$$\alpha_c = \frac{0,1 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0,524 + 0,9 \cdot 0,864 + 0,9 \cdot 0,864}{0,1 + 0,8 + 0,9 + 0,9} = 0,768,$$

$$\rho_c = \frac{0,8 \cdot 0,476 + 0,9 \cdot 0,136 + 0,9 \cdot 0,136}{0,1 + 0,8 + 0,9 + 0,9} = 0,232.$$

Здесь поглощательная способность массива возрастает по сравнению с единичным зерном на 11,3 %, что тоже весьма существенно и требует принятия во внимание при математическом моделировании процессов теплоусвоения вермикулита и теплопереноса в камерах модулей электрических печей с вибрационной подовой платформой.

Итак, статичная аналитическая модель плотного однослойного вермикулитового потока может быть описана формулой

$$\alpha_m + \rho_m + \tau_m = 0,768 + 0,232 + 0 = 1. \quad (7)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новизна проведенного исследования состоит в получении аналитической модели единичного вермикулитового зерна, представленной выражением (6). Полученный результат может внести уточнение в более раннюю модель вермикули-

тового потока (для модульно-спусковых печей) в виде сплошного анизотропного тела, оптические свойства которого выражались формулой $\alpha^{xy} + \tau^{xy} = 1$ [6], в которой учитывались только его поглощательная и пропускательная способности по направлениям x и y . Даже упрощенная модель, не учитывавшая отражательную способность, давала хорошую сходимость результатов расчета уравнений энергетического баланса системы печь – среда (до 15 %) при их сопоставлении с результатами экспериментов [6].

Теперь эту модель можно представить в новом виде: $\alpha^{xy} + \rho^{xy} + \tau^{xy} = 1$, и это вторая новизна данной работы. Благодаря более точному описанию оптических свойств повышается точность инженерного расчета электрических модульно-спусковых печей. Но главное то, что получена аналитическая модель оптических свойств [формула (7)] однослойного плотного вспучивающегося вермикулитового потока на вибрационной подовой платформе печи новой концепции, которая может быть использована при математическом моделировании процессов теплоусвоения и теплопереноса в пространствах обжига ее модулей. Это третья новизна выполненного исследования.

Поддержано грантом ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере». Договор № 1243 ГС 1 / 21693.

Библиографический список

1. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М.: Академкнига, 2002. — 455 с.
2. Производство и применение вермикулита; под ред. Н. А. Попова. — М.: Стройиздат, 1964. — 128 с.
3. **Подольяк, Ф. С.** Сравнительная эффективность печей для обжига вермикулита / Ф. С. Подольяк // Строительные материалы. — 1973. — № 7. — С. 9–11.
4. **Rits, M.** Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites / M. Rits, J. Zdralkova, M. Valaskova // Vibrational spectroscopy. — 2014. — Vol. 70. — P. 63–69.
5. **Raupach, M.** Polarized infrared study of anilinium-vermiculite intercalate. I. Spectra and models / M. Raupach, L. J. Janik // Journal of Colloid and Interface Science. — Vol. 121, № 2. — P. 449–465.
6. **Нижнегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижнегородов, А. В. Звездин. — Иркутск: ИрНИТУ, 2015. — 250 с.
7. **Нижнегородов, А. И.** Альтернативная концепция энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулита на базе электрических модульно-спусковых печей / А. И. Нижнегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 1/2. — С. 48–55.
8. Росгеолфонд. Ковдорское месторождение вермикулитовых руд [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rfgf.ru/license/itemview.php?iid=2659696> (25.07.2016).
9. Росгеолфонд. Татарское месторождение вермикулита. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rfgf.ru/bal/a/itemview.php?iid=328520> (25.07.2016).

10. Роснедра. Кокшаровское вермикулитовое месторождение [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rosnedra.gov.ru/article/2132.html> (25.07.2016).
11. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М.: Изд-во физико-математической литературы, 1972. — 256 с.
12. **Нижнегородов, А. И.** Критерии выбора оптимального режима работы электрической модульной печи для обжига вермикулита / А. И. Нижнегородов // Строительные материалы. — 2010. — № 5. — С. 78–81. ■

Получено 06.09.16

© А. В. Звездин, Т. Б. Брянских,
А. И. Нижнегородов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К. т. н. **П. М. Бажин**¹ (✉), **А. С. Савельев**^{1,2}, д. ф.-м. н. **А. М. Столин**^{1,3},
к. т. н. **А. В. Аборкин**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», г. Черноголовка, Россия

² ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.3:620.22-419.8]:[666.762.091+666.3.032.65

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{TiC-W}_2\text{C-Co}$ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Данная работа посвящена изучению технологических аспектов получения электродных материалов на основе TiC-Co , дисперсно-упрочненных твердосплавными частицами карбида вольфрама, которые образуются в ходе синтеза из исходных компонентов вольфрама и сажи и равномерно распределяются по всему объему образца при экструзии.

Ключевые слова: СВС-экструзия, дисперсно-упрочненные твердосплавные частицы, электрод, карбид титана.

ВВЕДЕНИЕ

Метод СВС-экструзии является перспективным, а главное преимущество его заключается в том, что за сравнительно короткое время (десятки секунд) можно проводить синтез материала из твердосплавных тугоплавких порошков и получать длинномерные изделия заданной формы и размера всего в одну технологическую стадию [1, 2]. Ранее [3] были проведены исследования по получению методом СВС-экструзии длинномерных стержней из материалов на основе TiC-Co , а также изучены их физико-механические свойства. Выбранные смеси в определенных соотношениях используют для получения синтетических твердосплавных инструментальных материалов, они являются наиболее распространенными при изготовлении электродов для наплавки и электроискрового легирования. Результаты лабораторных и промышленных испытаний показали перспективность использования защитных покрытий, полученных электродами на основе этих материалов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана композитная керамика на основе $\text{TiC-Co-W}_2\text{C}$. В табл. 1 приведены характеристики исходных

порошков. Использовали следующий состав исходной смеси, мас. %: Ti 56, C 14, Co 25, W 5. Химические реакции выбранного состава: $\text{Ti} + \text{C} + \text{W} + \text{Co} \rightarrow \text{TiC} + \text{W}_2\text{C} + \text{Co}$, $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$, $\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C}$.

Основной тепловой вклад в химическую реакцию вносит реакция между титаном и сажей (55 ккал/моль), которая поддерживает синтез в самораспространяющемся режиме. Небольшой тепловой вклад вносит также образование карбида вольфрама (11 ккал/моль) [4]. Кобальт в данном случае является инертным компонентом и выступает в качестве связующего металла для улучшения пластичности синтезированного материала при его экструдировании через формующую матрицу. Это возможно за счет того, что кобальт плавится при горении (температура плавления кобальта 1498 °С, температура горения выбранного состава >1800 °С), выполняя роль пластичной смазки при СВС-экструзии.

Из предварительно смешанной шихты исходных порошковых компонентов прессовали заготовки массой 40 г, высотой 28 и диаметром 25 мм, относительной плотностью 0,5. На основе термпарных экспериментов было установлено, что температура горения выбранного состава составила 1800–1860 °С. При использовании теплоизоляционной оболочки заготовки температура горения составила 1950–2200 °С. Таким образом, теплоизоляция позволила повысить температуру горения примерно на 300 °С, что положительно сказывается на СВС-экструзии, поскольку время живучести синтезированного



П. М. Бажин
E-mail: olimp@ism.ac.ru

Таблица 1. Характеристики исходных материалов

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества, %, не менее	Размер частиц основной фракции, мкм, менее	Плотность, 10^3 кг/м ³
Ti (титан)	ПТС	ТУ 14-22-57-92	99,0	120	1,0
C (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ 38-1531-73	99,1	1	2,0
Co (кобальт)	ПК1у	ГОСТ 123-2008	99,98	45	8,7
W (вольфрам)	ПВ1у	ТУ14-22-143-2000	99,98	1,7	19,6

материала, т. е. его способности к высокотемпературному деформированию, при этом возрастает. Спрессованные заготовки помещали в пресс-форму, в которой вольфрамовой спиралью инициировалась химическая реакция, и через заданное время задержки проводили экструдирование синтезированного материала через формирующую матрицу с диаметром выходного сечения 3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших технологических режимных параметров при СВС-экструзии является время задержки τ_3 — интервал между инициированием горения (началом химической реакции) и моментом приложения давления плунжером пресса. На рис. 1 показана зависимость длины экструдированных образцов от времени задержки.

Введем в рассмотрение следующие характерные параметры: время реагирования τ_p , время структурообразования материала $\tau_{стр}$ и потери материалом пластических свойств — время живучести $\tau_ж$. Параметры τ_p и $\tau_{стр}$ являются, по существу, эффективными параметрами процессов химического реагирования (образование конечного продукта) и структурообразования (формирование компактного материала), а параметр $\tau_ж$ отражает действие реологических факторов. В зависимости от соотношения времени задержки τ_3 и характерных параметров τ_p , $\tau_{стр}$ и $\tau_ж$ реализуются различные предельные случаи для получения образцов электродов методом СВС-экструзии.

При малом времени задержки ($\tau_3 < \tau_p$) материал выдавливается в виде некомпактированного

синтезированного порошка и непрореагировавших исходных компонентов. При этом происходит выжимание под нагрузкой капле металлической связки кобальта. Это связано с тем, что реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена, структура сплава не сформирована, а металлическая связка находится в жидком состоянии. При увеличении времени задержки ($\tau_p < \tau_3 < \tau_{стр}$, восходящая ветвь кривых) начинают появляться фрагменты сформированного сплава, однако часть материала выдавливается в виде порошка твердой основы. Эта область характеризуется наличием неравномерного поля температур в образце, сосуществованием объемных зон со сформированной структурой и зон с жидкой связкой [5, 6]. По мере приближения τ_3 к $\tau_{стр}$ доля сформированного материала увеличивается (соответственно растет полнота выдавливания) и достигает максимума при $\tau_3 = \tau_{стр}$. Это время соответствует выходу реологических свойств синтезированного материала на оптимальный уровень для сдвигового деформирования при уплотнении и выдавливании. Таким образом, по экстремуму кривой $l(\tau_3)$ можно условно определить значение $\tau_{стр} \approx 4$ с. При дальнейшем увеличении времени задержки ($\tau_{стр} < \tau_3$) постепенно уменьшается полнота выдавливания (нисходящая ветвь кривых), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. И, наконец, при $\tau_3 > \tau_ж$ вследствие потери живучести приматричных областей полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание. Таким образом, можно экспериментально определить $\tau_ж \approx 6$ с в реальных условиях проведения СВС-экструзии.

Для определения оптимальной величины задаваемого давления исследовали влияние этого параметра на длину экструдированных образцов (рис. 2). Анализируя полученную зависимость, можно сделать вывод, что процесс экструзии идет при росте давления из-за непрерывного остывания материала. Ограничивая давление сверху, мы прерываем процесс на разных стадиях. Факт насыщения зависимости $l(P)$ при неполном выдавливании можно объяснить потерей живучести материала в пресс-остатке. Давление, соответствующее насыщению и являющееся оптимальным для исследуемого состава, составляет 100 МПа.

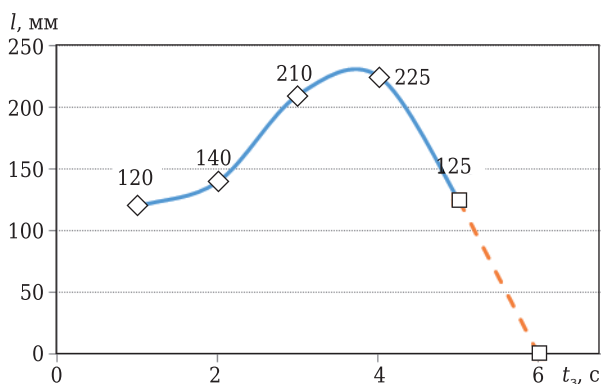


Рис. 1. Зависимость длины l экструдированных образцов от времени задержки τ_3

При синтезе выбранного состава без последующего экструдирования образцы представляют собой брикет пористостью до 35 %, который состоит из следующих фаз (рис. 3): TiC (~50 мас. %), Co (~25 мас. %), W₂C (~5 мас. %) и TiO (~20 мас. %). В материале наблюдается также свободный углерод (из-за его аморфности на рис. 3 не виден), который из-за большого сродства титана с кислородом остался непрореагировавшим. После СВС-экструзии образцы состоят из следующих фаз: TiC (70 мас. %), Co (25 мас. %) и W₂C (5 мас. %); TiO во всем объеме образцов не обнаружен. Таким образом, можно утверждать, что условия экструдирования предотвращают попадание кислорода в зону горения и синтеза материала. За счет высоких степеней деформации при экструзии получены образцы пористостью 1–2 %.

Ранее [7] было показано характерное матричное строение экструдированных образцов: твердосплавные частицы карбида титана TiC, близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Характерные размеры зерен в произвольном направлении (в продольных и поперечных шлифах) примерно одинаковы, что дополнительно указывает на сфероподобность зерен карбида титана. Размеры TiC составляют от 1 до 10 мкм. Локально по объему

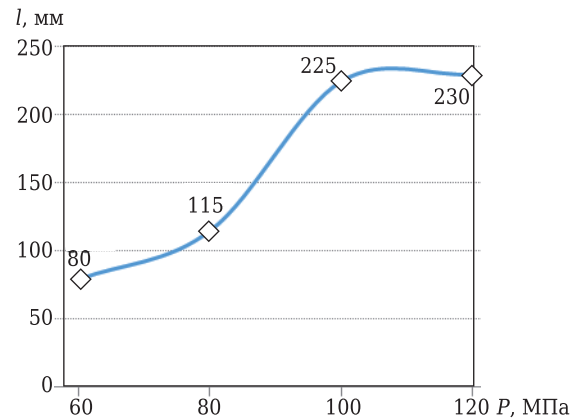


Рис. 2. Зависимость длины l экструдированных электродов от давления прессования P

расположены частицы W₂C сферической формы размерами 1–3 мкм (белые области на рис. 4). Характерной особенностью структуры полученных материалов является наличие твердосплавных зерен с кольцевой структурой (на рис. 4 обозначены кругами), которая соответствует карбиду титана и нестехиометрическому карбиду титана с внедренными в кристаллическую решетку атомами вольфрама (на рис. 4 обозначены окружностями). На микроструктуре это выражено че-

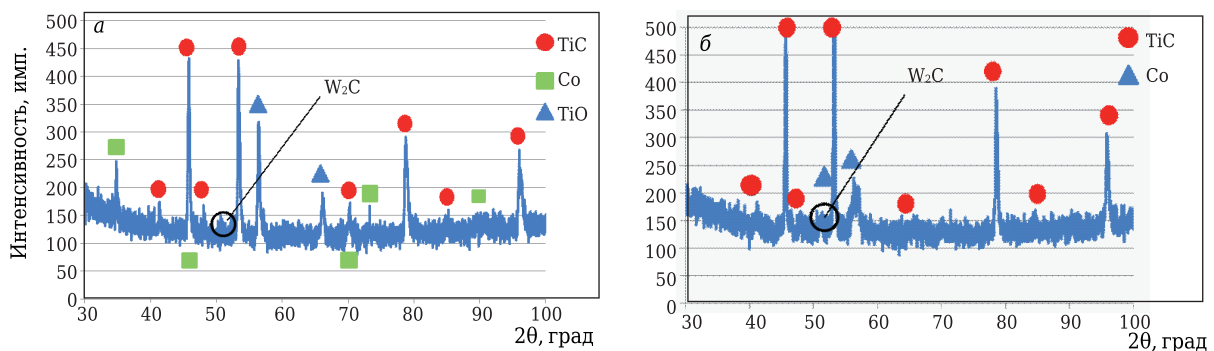


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных материалов до (а) и после СВС-экструзии (б)

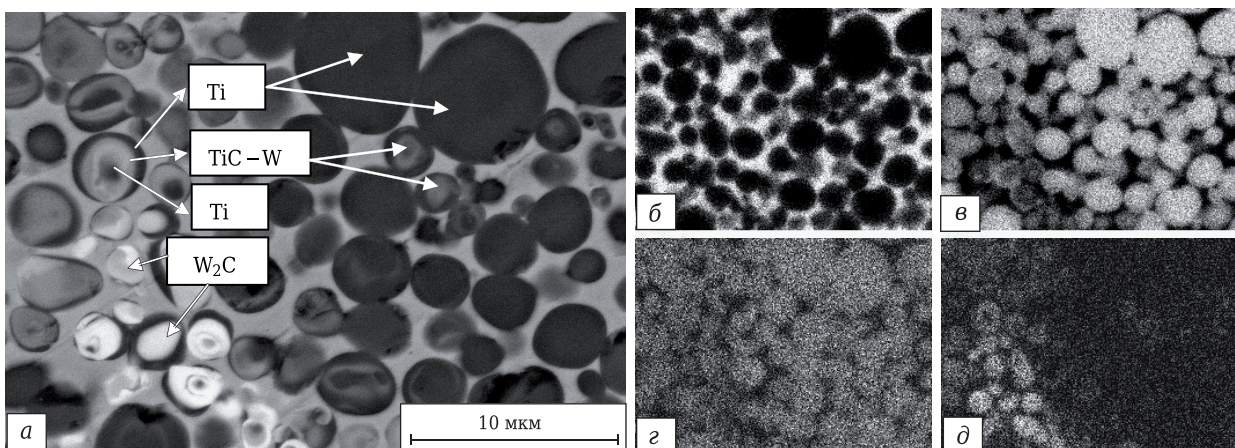


Рис. 4. Характерный вид микроструктуры экструдированных СВС-материалов (а) и характеристическое изображение элементов Co (б), Ti (в), C (г) и W (д)

Таблица 2. Состав и характеристики СВС-электрода

Марка СВС-электрода	Состав СВС-электрода, мас. %			Микротвердость, кг/мм ²	Плотность, г/см ³	Пористость, %
	TiC	W ₂ C	Co			
СТИМ-2/30К	70	–	30	800–950	5,7–5,8	1–2
Полученного	70	5	25	1150–1200	5,8–5,9	1–2

редованием в зерне светлых и темных областей, характерных для TiC и TiC–W. Это подтверждает также характеристическое изображение элементов при рентгеноспектральном анализе. Из рис. 4 видно, что спектры вольфрама частично накладываются на титановые, а те области, в которых наблюдаются стехиометрические зерна W₂C, окрашены в более яркие цвета.

За счет образования дисперсно-упрочняющей фазы W₂C микротвердость электрода повысилась до 30 % по сравнению с СВС-электродами на основе TiC–Co (табл. 2). При этом плотность электрода незначительно возросла до 5,9 г/см³. Пористость полученных материалов, как и в случае без W₂C, находится на уровне 1–2 %. Повышенные значения микротвердости и наличие дисперсно-упрочняющей фазы в разработанных материалах положительно сказываются на увеличении твердости и износостойкости защитных покрытий, полученных методом ЭДН [7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены длинномерные керамические материалы на основе TiC–Co

с дисперсно-упрочняющей фазой W₂C. Изучено влияние технологических параметров на длину и качество экструдированных стержней. Установлено, что при использовании теплоизоляционной оболочки температура горения системы на основе TiC–W₂C–Co в реальных условиях проведения СВС-экструзии повысилась на 300 °С и составила 1950–2200 °С.

Показано, что при СВС-экструзии полученный материал состоит из TiC, Co, W₂C без оксидных включений, характерных для синтеза без последующего пластического деформирования. Для материалов характерна матричная структура: твердосплавные частицы TiC (размерами 1–10 мкм), близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Локально по объему распределены частицы W₂C сферической формы размерами 1–3 мкм. Характерной особенностью материалов, полученных методом СВС-экструзии, является наличие твердосплавных зерен с кольцевой структурой, которая соответствует карбиду титана и нестехиометрическому карбиду титана с внедренными в кристаллическую решетку атомами вольфрама.

Библиографический список

1. **Stolin, A. M.** SHS Extrusion: An Overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis. — 2014. — Vol. 23, № 2. — P. 65–73.
2. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 1–13.
3. **Stolin, A. M.** Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2014. — Vol. 48, № 6. — P. 751–763.
3. **Подлесов, В. В.** СВС-экструзия электродных материалов и их применение для ЭИЛ стальных поверхностей / В. В. Подлесов, А. М. Столин, А. Г. Мерджанов // Инж.-физ. журнал. — 1992. — Т. 63, № 5. — С. 636.
4. **Левашов, Е. А.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М.: БИНОМ, 1999. — 176 с.
5. **Столин, А. М.** Общие принципы математического моделирования СВС-технологий / А. М. Столин, Л. С.

Стельмах // Вестник ТГТУ. — 2014. — Т. 20, № 4. — С. 684–692.

6. **Стельмах, Л. С.** Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч. 1. Тепловые модели / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, А. Г. Мерджанов // Инж.-физ. журнал. — 1993. — Т. 64, № 3. — С. 83–89.

7. **Бажин, П. М.** Композиционные защитные покрытия на основе TiC–W₂C–Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники / П. М. Бажин, А. М. Столин, Н. В. Тутов // Композиты и наноструктуры. — 2016. — Т. 8, № 1. — С. 58–64.

8. **Бажин, П. М.** Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой / П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 31–36.

Bazhin, P. M. Structure, properties, and use of protective cermet coatings prepared by electric-spark alloying and electric-arc hardfacing / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, A. P. Chizhikov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 401–406. ■

Получено 07.12.16

© П. М. Бажин, А. С. Савельев, А. М. Столин, А. В. Аборкин, 2017 г.

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко¹, К. Т. Н. И. Ю. Шутеева³, В. В. Повшук¹,
И. Н. Рожко¹, К. Т. Н. О. Н. Борисенко², К. Т. Н. Л. А. Анголенко¹ (✉),
Е. Е. Старолат¹, К. Т. Н. Ю. М. Шмыгарев¹, О. А. Васюк¹

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

³ Аквастика, г. Харьков, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 3. Эволюция создания органо-неорганических комплексов для низкотемпературного синтеза наночастиц дополнительных антиоксидантов и их эффективность*

Показано, что из органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n$, который создается при нагревании алкоксида кремния и термодеструкции гелей из него, при низких температурах синтезируются наночастицы SiC, который может быть использован в качестве антиоксиданта ПУ-огнеупоров. Предложено в составе ПУ-огнеупоров использовать ФФС, модифицированные алкоксидом кремния и золями на его основе, что дает возможность создавать органо-неорганический комплекс $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$ с большим содержанием углерода. Это увеличивает выход синтезирующегося в углеродистой связке SiC. Введение прекурсоров никеля (дополнительного антиоксиданта) приводит к созданию еще более сложного органо-неорганического комплекса. Использование комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ вместе с Al улучшает эксплуатационные характеристики ПУ-огнеупоров. Установлено повышение их стойкости к окислению при создании комплексного антиоксиданта $Al + SiC + Ni(NiO)$.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, антиоксидант, фенолформальдегидная смола (ФФС), органо-неорганические комплексы $(-CH_3)-(SiO_2)_n$, $(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$.

В настоящее время в технологии специальных керамических материалов с улучшенными физико-механическими свойствами все большее значение приобретает золь-гель процесс — предвестник синтеза наночастиц, которые в зависимости от того, где образуются, самоармируют керамические матрицы или углеродистые связки, дисперсионно их упрочняют или заполняют пустоты и дефекты структуры материала, уплотняя его, повышают износостойкость разрабатываемых материалов.

Интерес к золь-гель технологии огнеупоров и специальных керамических материалов основан на том, что ее использование позволя-

ет обеспечить низкотемпературный синтез не только оксидов и соединений из них, но и бескислородных соединений, в том числе наночастиц β -SiC или α -Si₃N₄, самоармирование керамических матриц, дисперсионное упрочнение и уплотнение материала за счет создания специальных наноструктур или заполнения дефектов структуры нанонovoобразованиями. Способы интенсификации синтеза бескислородных соединений и повышение их выхода путем регулирования процесса науглероживания кластерной гелевой системы всегда представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при изготовлении углеродсодержащих огнеупоров, в том числе периклазоуглеродистых (ПУ), для которых бескислородные соединения (карбиды металлов) могут использоваться наравне с металлическим алюминием в качестве антиоксидантов. Поэтому главная цель применения органо-неорганических комплексов в составе шихт ПУ-огнеупоров — повышение стойкости к окислению этих огнеупоров за счет усиления действия используемого обычно антиокси-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г., часть 2 — в № 11 за 2016 г.



Л. А. Анголенко
E-mail: sgd.ceram16@ukr.net

данта Al путем введения в состав шихты незначительного количества наночастиц других антиоксидантов (например, SiC, который должен синтезироваться при низких температурах в результате использования элементов золь-гель процесса в технологии).

Теоретические аспекты низкотемпературного синтеза SiC рассматривались многими исследователями. В результате построения фазовых диаграмм состояния системы Si–O₂–C и триангуляции концентрационного треугольника Si–O₂–C при разных составах газовой среды были установлены [1–3] температурные интервалы сосуществования SiO₂ и C, SiO и C и показано, что низкотемпературный синтез SiC (~1430 °C) термодинамически возможен из SiO₂ и C, а при наличии SiO низкотемпературный синтез может быть осуществлен при значительно более низких температурах (<500 °C). Для неформованных и безобжиговых углеродсодержащих огнеупоров важно, чтобы синтез антиоксиданта SiC начинался при эксплуатации при незначительно высоких температурах для улучшения физико-механических свойств этих материалов и увеличения их стойкости в службе за счет самоармирования керамических матриц или углеродистых связок ультрадисперсными частицами синтезирующихся соединений или их наночастицами [4–9]. Размер синтезирующихся тугоплавких соединений зависит от размера прекурсора катиона, для размера частиц SiC важен размер углерода, который будет принимать участие в реакции. Использование для синтеза органических и неорганических прекурсоров углерода можно регулировать размер частиц синтезирующегося SiC.

В качестве связующего ПУ-огнеупоров ранее использовали каменноугольный пек, применение которого прекратилось из-за экологической опасности. При введении в шихты с пеком этилсиликатных золей наблюдался [10, 11] низкотем-

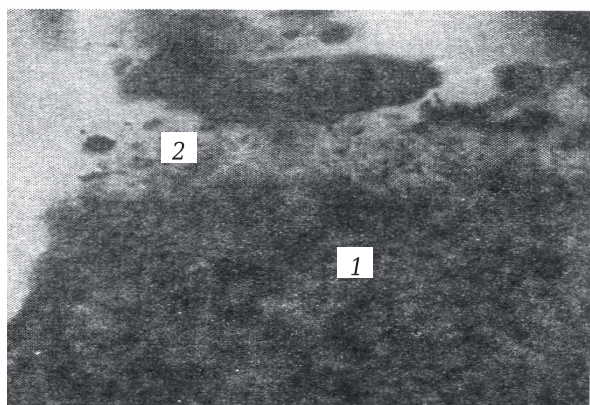


Рис. 1. Контакт золь-гель композиции с чешуйкой графита — диффузионные «мостики» в комплексе (SiO₂–C) в разрезе, нормальном по отношению к плоскости {0001} в иммерсии 1,489: 1 — графит; 2 — вторичный β-SiC. ×420. Свет проходящий

пературный синтез карбида кремния, но температура синтеза составляла 1430 °C, а размер кристаллов SiC достигал нескольких микрон. Недостатком использования золь-гель связующего в ПУ-огнеупорах с введением пека являлся также синтез силикатов с низкой температурой плавления при введении большого количества SiO₂ в шихту ПУ-огнеупоров, что нежелательно. На контакте графита с ультрадисперсным кремнеземом золь-гель композиций может синтезироваться ультрадисперсный β-SiC, что видно из рис. 1. Установлено [12–14], что температура образования SiC резко снижается только при его синтезе с участием монооксида кремния, а не кремнезема. Размер же частиц SiC зависит от размера прекурсора углерода. Синтез наночастиц SiC чаще осуществляется при протекании реакций на молекулярном уровне при использовании органических компонентов.

При снижении парциального давления SiO область сосуществования SiO и C на диаграммах состояния системы Si–O₂–C значительно увеличивается и начало реакции синтеза SiC из этих компонентов смещается в область более низких температур (рис. 2). Как видно из рис. 2, чем больше площадь сосуществования SiO и C, тем ниже температура начала синтеза SiC (точка A). Определяющим является парциальное давление монооксида кремния P_{SiO} в системе (рис. 3), но соотношение P_{CO}/P_{CO_2} также влияет на температуру начала образования SiC. Установлено, что при $P_{SiO} = 10^{-6}$ ат температура синтеза SiC из SiO и углерода составляет 1127 °C и ниже, при $P_{SiO} = 10^{-12}$ ат температура синтеза снижается до 727 °C, а при $P_{SiO} = 10^{-19}$ ат она равна 487 °C. Таким образом, если в системе Si–O₂–C одним из газовых компонентов среды является SiO, то начало реакции синтеза SiC снижается на несколько сотен градусов (200–1000 °C).

Проведенные термодинамические расчеты показывают, что в системе Si–O₂–C при существовании минимального количества монооксида кремния (10^{-19} ат) и даже в начале процесса окисления углерода ($P_{CO}/P_{CO_2} = 9 : 1$) синтез SiC возможен при очень низких температурах (<727–457 °C). Следовательно, при достаточно низких температурах при наличии заданной газовой среды можно ожидать образования зародышей SiC через синтез их при пиролизе тетраэтоксисилана, термообработке гелей или в процессе механохимического синтеза из алкоксида кремния при модифицировании тугоплавких наполнителей с его использованием. При этом должна образовываться устойчивая углеродная система в гелевом кластере из золь-гель композиций для обеспечения создания органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO)_n$ и осуществления взаимодействия углерода и монооксида кремния из него в нанореакторах. Именно создание нанореакторов для синтеза наночастиц тугоплавких бескислородных соедине-

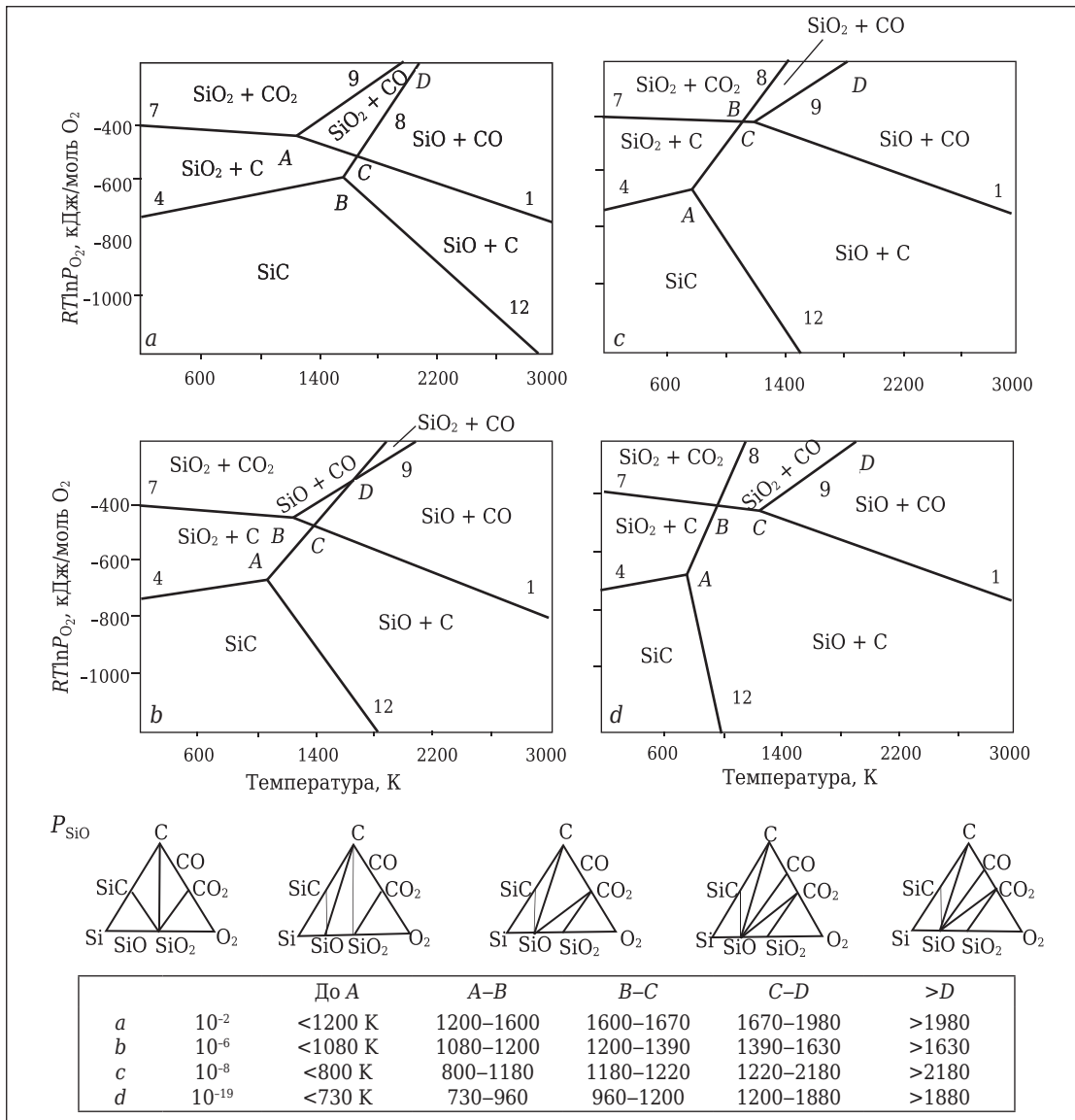
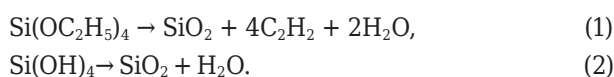


Рис. 2. Диаграммы состояния системы Si-O₂-C при $P_{CO}/P_{CO_2} = 9 : 1$ и P_{SiO_2} , равном 10^{-2} (a), 10^{-6} (b), 10^{-8} (c) и 10^{-19} ат (d), и триангуляция концентрационных треугольников Si-O₂-C

ний из компонентов органо-неорганических комплексов позволяет создавать нанопроцессорные матрицы и углеродные связки для различных видов композиционных материалов и огнеупоров [15-21].

При коксовании модифицированной ФФС происходит пиролиз тетраэтоксисилана или этилсиликата с образованием ультрадисперсного кремнезема и углеродистой связки из кокса. Именно эти компоненты модифицированного связующего создают комплекс SiO₂-C и являются исходными веществами, из которых синтезируется SiC микронного размера, как и при взаимодействии пека с ультрадисперсным кремнеземом золь-гель композиции, который образуется при пиролизе тетраэтоксисилана или при термодеструкции геля:



Установлено, что для синтеза наночастиц SiC необходимы создание углеродной системы в кремнеземистом кластере

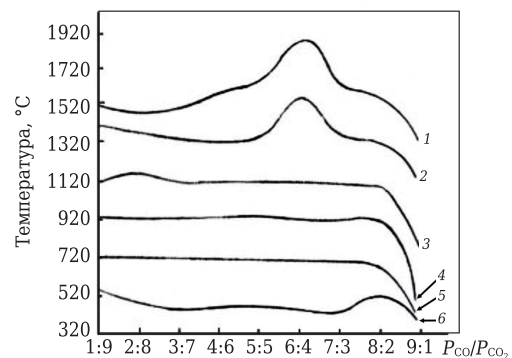
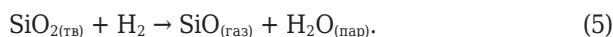
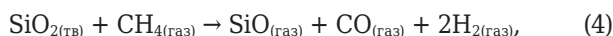


Рис. 3. Зависимость температуры начала образования SiC от P_{CO}/P_{CO_2} при P_{SiO_2} , равном 10^{-2} (1), 10^{-4} (2), 10^{-6} (3), 10^{-8} (4), 10^{-12} (5), 10^{-19} ат (6)

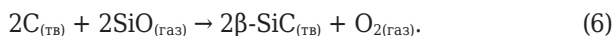
β -кристобалитовой структуры, который возникает в результате поликонденсации продуктов гидролиза алкоксида кремния и его производных, и образование органо-неорганических комплексов $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$, компоненты которых будут являться прекурсорами углерода и монооксида кремния, необходимых для низкотемпературного синтеза тугоплавкого соединения. В качестве исходного вещества, образующего при термодеструкции радикал $(-\text{CH}_3)$ и SiO_2 , является элементоорганическое вещество — алкоксид кремния в виде как тетраэтоксисилана, так и его производных (этилсиликатов и золь на их основе). При термодеструкции всех перечисленных веществ образуется органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ — источник атомарного углерода и монооксида кремния для низкотемпературного синтеза карбида кремния. Углерод образуется в результате рекомбинации радикала:



Восстановление ультрадисперсного SiO_2 до монооксида кремния проходит по реакциям



Синтез SiC осуществляется при этом по реакции



В результате стерических факторов при нагревании геля или при модифицировании порошков тугоплавких соединений алкоксидом кремния в пустотах гелевого кластера — нанореактора скапливаются компоненты, необходимые для синтеза SiC . Восстановительная среда в микрообъемах, точечное (локальное) повышение температуры и давления интенсифицируют низкотемпературный синтез SiC благодаря тому, что в микрообъемах уже присутствуют и подложка из углерода, и газообразный монооксид кремния. Количество синтезирующегося при этом SiC зависит от содержания кремнийорганического вещества. При использовании малого количества (от 1 до 3 %) элементоорганического вещества для модифицирования ФФС или порошков тугоплавких соединений при измельчении содержание синтезирующегося $\beta\text{-SiC}$ будет незначительным. Для увеличения содержания $\beta\text{-SiC}$ желательно пополнение количества углерода в реакционной смеси за счет создания органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$, что осуществляется при коксовании модифицированной ФФС ТЭОС или зольем из него.

Совместное использование для модифицирования ФФС и углеродсодержащего компонента шихт ПУ-огнеупоров алкоксида кремния и золь приводит к образованию органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$ подобно тому, как и при наполнении золь-гель композиций глицерином. Наполнение органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ углеродом из органических молекул способствует увеличению количества синтезированных наночастиц SiC , в среде азота — оксинитрида и нитрида кремния, а при появлении расплава — синтезу их нитевидных кристаллов, которые, армируя матрицы материалов, улучшают их физико-механические свойства [20, 21].

Увеличение выхода синтезирующихся бескислородных соединений при создании наполненных углеродом органических веществ комплексов $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ может быть подтверждено превращениями при нагревании геля, модифицированного глицерином [22, 23]. ДТА-кривая (рис. 4) геля ЭТС-32/60, модифицированного глицерином, при термообработке до 1500°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ имеет один небольшой эндотермический эффект при 130°C , соответствующий удалению остатков воды и спирта, и два больших экзотермических эффекта соответственно с максимумами при 360°C и в области $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$. Последний экзотермический эффект ответственен за синтез соединений, так как выше 1150°C начинается прирост массы термообработанного геля. В области $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ масса увеличивается на 8 % несмотря на то, что при взаимодействии новооб-

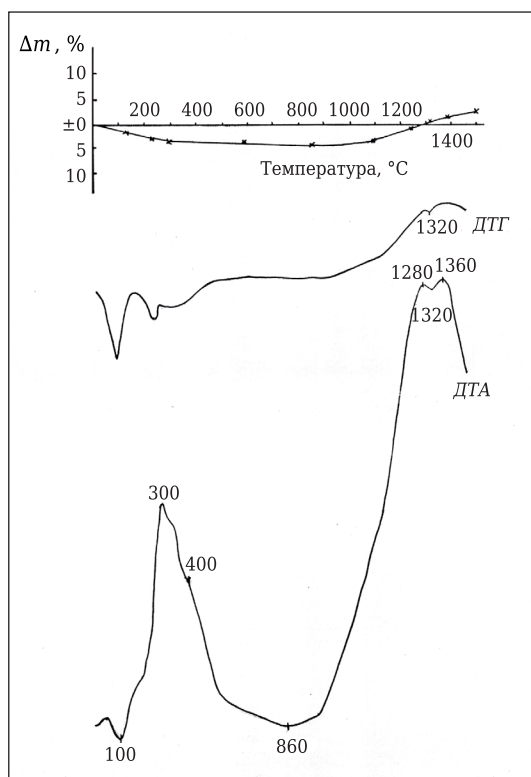


Рис. 4. ДТА- и ДТГ-кривые геля ЭТС 32/60, модифицированного глицерином, и изменение массы Δm при термообработке образовавшегося органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

разований с β -кristобалитом кремнеземистого кластера образуется расплав при 1320 °С. Образование расплава предохраняет углеродистые компоненты органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ от окисления и тем самым способствует синтезу наночастиц и нановолокон карбида и нитрида кремния, особенно в случае использования связующего в шихтах бескислородных соединений, обжиг которых производится в азотной среде. ДТА производили в воздушной среде, следовательно, азотсодержащие соединения могли синтезироваться путем взаимодействия с азотом воздуха. Однако результаты рентгенофазового анализа (РФА) проб геля после термообработки не показали кроме β -кristобалита присутствие других новообразований ввиду их, вероятно, малого количества, с одной стороны, и малых размеров новообразований — с другой. Электронно-микроскопические исследования подтвердили образование и наночастиц, и нитевидных кристаллов [20].

Установлено, что модифицирование геля ЭТС 32/60 глицерином аморфизует кремнеземистый каркас. Образующиеся в структуре гелевого кластера связи $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ являются прообразом связи $\text{Si}-\text{C}$; создается возможность синтеза наноразмерных карбида кремния и нитрида кремния из наполненного углеродом глицерина комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$. Однако их синтез наблюдается при более высоких температурах, чем из комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, образованного при термообработке чистого геля или при термодеструкции тетраэтоксисилана. Органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в ПУ-огнеупорах на ФФС создается при модифицировании ФФС алкоксидом кремния или золями на его основе. Синтез SiC из этого комплекса происходит при температуре около 1000 °С [18, 19].

Для увеличения стойкости к окислению графита ПУ-огнеупоров вводят антиоксиданты, чаще всего металлический алюминий в виде пудры [24, 25], обычно в количестве 2–3 %. Для усиления его действия можно использовать и другие антиоксиданты в меньших количествах. Однако малые добавки трудно равномерно нанести на поверхность графита или распределить в шихте. Поэтому желательно прекурсор дополнительного антиоксиданта вводить при модифицировании компонентов шихты ПУ-огнеупора — например, на поверхность графита наносить в виде золь-гель композиций с введением в их состав неорганических или органических прекурсоров нужного антиоксиданта.

Предложено создавать органо-неорганические комплексы $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ и $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ при модифицировании компонентов шихты ПУ-огнеупоров (например, графит). Для этого предложено [26, 27] использовать золь на основе гидролизатов этилсиликата, в которых для гидролиза применяют растворы

неорганических солей никеля, а также золь-гель композиции с введенным органическим прекурсором никеля или смесь органического прекурсора никеля с элементоорганическим веществом, которое используется для создания комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ модификации ФФС.

Синтезирующиеся дополнительные антиоксиданты SiC и $\text{Ni}(\text{NiO})$ вместе с основным антиоксидантом Al обеспечивают надежную защиту от окисления графита в течение большего времени. Так, если при наличии органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в ПУ-огнеупоре с антиоксидантом Al (рис. 5) после испытаний на шлакоустойчивость размер пика углерода составлял 25–30 отн. ед., то при наличии в ПУ-огнеупоре органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ размер пика (рис. 6) практически равен 100 отн. ед., т. е. графит не окислился. Это происходит благодаря созданию вокруг чешуек графита плотного слоя из наночастиц Ni и SiC , которые, как видно по результатам РФА, окисляются, выполняя свою роль антиоксидантов. При этом при окислении SiC образуется кремнезем, который вступает в реакцию с периклазовым наполнителем и CaO шлака с образованием монтичеллита, пики которого появляются на дифрактограмме слоя ПУ-огнеупора на контакте со шлаком после испытаний на шлакоустойчивость (см. рис. 6, б). Для исследований использовали основной шлак

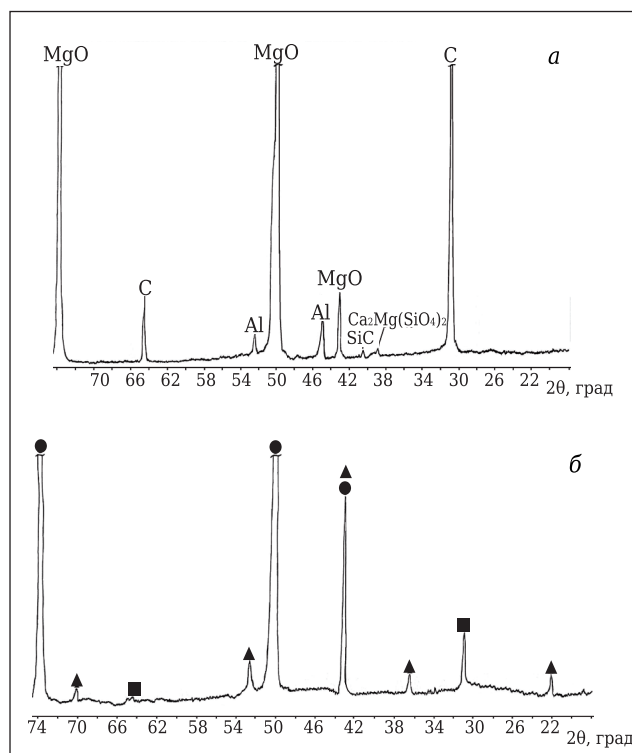


Рис. 5. Дифрактограмма ПУ-огнеупора с Al и примененным для модификации органо-неорганическим комплексом $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$, термообработанного при 1000 °С, до (а) и после испытаний (б) на шлакоустойчивость при 1400 °С: ● — MgO ; ■ — C ; ▲ — MgAl_2O_4

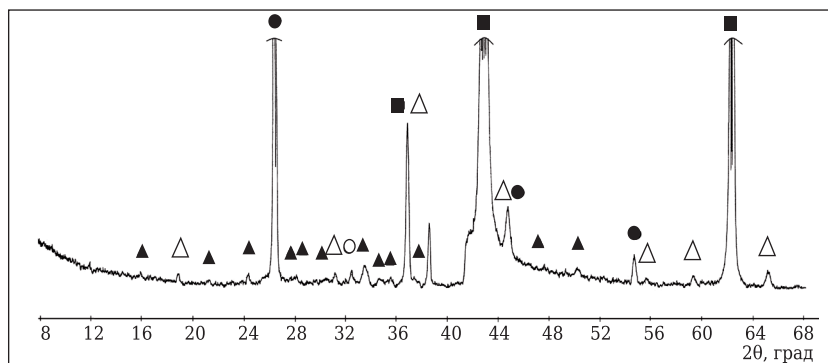


Рис. 6. Дифрактограмма ПУ-огнеупора с Al и примененным для модификации органо-неорганическим комплексом $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ после испытаний на шлакоустойчивость при 1400 °С: ■ — MgO; ● — C; Δ — MgAl_2O_4 ; ▲ — CaMgSiO_4 (монтичеллит); ○ — MgCO_3 (возможно)

следующего состава, мас. %: SiO_2 38,63, Al_2O_3 7,54, CaO 46,84, MgO 4,46, MnO 0,31, FeO 0,37, S 1,85, CaO/ SiO_2 1,21.

ПУ-огнеупоры с введенными органо-неорганическими комплексами и антиоксидантом Al после нагревания футеровки до 1000 °С будут содержать комплексный антиоксидант Al + SiC или Al + SiC + Ni(NiO). Синтез SiC подтверждают данные РФА (см. рис. 5, а). При нагревании до 1400 °С происходит не только взаимодействие с компонентами шлака, но и окисление антиоксидантов и графита. При окис-

лении Al синтезируется огнеупорное соединение MgAl_2O_4 с увеличением в объеме, при окислении SiC образуется ультрадисперсный SiO_2 , никель превращается в оксид, но из-за весьма малого его содержания РФА он не выявлен.

Следовательно, установлено, что при использовании органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ вместе с антиоксидантом Al окисление графита происходит более интенсивно, чем при использовании органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ со-

вместно с антиоксидантом Al. Пики графита (см. рис. 6) более интенсивные, чем на рис. 5, б, что подтверждает большую эффективность комплексного антиоксиданта Al + SiC + Ni(NiO) для защиты графита от окисления при взаимодействии со шлаком, несмотря на то что при взаимодействии со шлаком образуется монтичеллит (в незначительном количестве).

Вокруг чешуек графита появляется плотный слой углеродистой связки, нанопропроченной наночастицами SiC с частицами Ni(NiO), возможно, с оплавившимся монтичеллитом, что предохраняет графит от дальнейшего окисления определенное время и увеличивает стойкость ПУ-огнеупора к воздействию металла и шлака, так как на поверхности футеровки теплового агрегата образуется также не смачивающаяся шлаком пленка (рис. 7). Поскольку после термообработки вышеуказанных органо-неорганических комплексов рыхлость образующихся каркасов, вероятно, будет неидентичной, они по-разному могут влиять на уплотнение углеродистой связки ПУ-огнеупоров и их физико-механические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание органо-неорганических комплексов, основу которых составляет $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, способствует синтезу наночастиц SiC при низких температурах термообработки. Наполнение этого комплекса углеродом увеличивает количество синтезированных наночастиц. Использование для модифицирования ФФС и графита ПУ-огнеупоров алкоксида кремния также приводит к созданию комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ с повышенным содержанием углерода после коксования модифицированной ФФС при 180–220 °С. Благодаря наличию атомарного углерода кроме кокса в углеродистой связке при термообработке в процессе эксплуатации уже при 1000 °С присутствует синтезированный из разных прекурсоров углерода SiC, в том числе в виде наночастиц из атомарного угле-

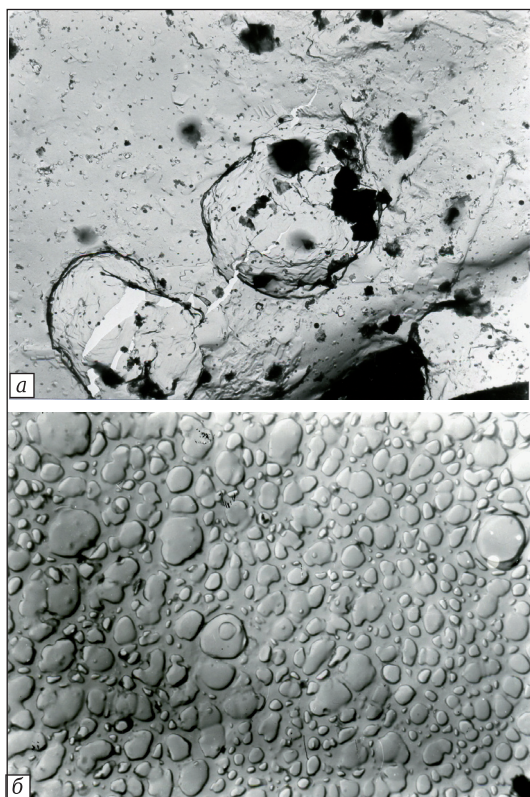


Рис. 7. Поверхность ПУ-огнеупора на модифицированной ФФС до (а) и после соприкосновения со шлаком (б), сопровождающегося образованием на ней несмачивающейся пленки

рода, источником которого является радикал $(-\text{CH}_3)$. Для усиления действия антиоксиданта Al в ПУ-огнеупорах предложено создавать органо-неорганические комплексы сложного состава $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$, способствующие одновременно синтезу дополнительных антиоксидантов в виде наночастиц, которые самоармируют углеродистую связку и улучшают не только физико-механические свойства ПУ-огнеупора, но и его стойкость к окислению. Это подтверждено результатами петрографического анализа и РФА.

Библиографический список

1. **Семченко, Г. Д.** Механохимическое инициирование синтеза SiC // Теория и практика процессов измельчения и разделения. Ч. 2 / Г. Д. Семченко, В. В. Калинин, О. Т. Николов, Е. Е. Старолат. — Одесса : ОГМА, 1995. — С. 41–48.
2. **Семченко, Г. Д.** Создание композиционных материалов с использованием золь-гель процесса для синтеза карбида кремния / Г. Д. Семченко // Сб. науч. трудов Ин-та химии. Сыктывкар : УрО РАН, 1997. — С. 3–12.
3. **Семченко, Г. Д.** Термодинамическое исследование возможности низкотемпературного синтеза SiC в системе $\text{Si}-\text{O}_2-\text{C}$ / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. А. Куценко [и др.] // Современные проблемы термодинамики и теплофизики : всероссийская конференция, 1–3 декабря 2009 г. : тезисы докладов. — Новосибирск, 2009. — С. 187.
4. **Fuiwara, Y.** Разработка периклазоуглеродистых изделий с применением нанотехнологии / Y. Fuiwara, K. Takanaga Nariba // Новости черной металлургии за рубежом. — 2005. — № 1. — С. 71.
5. **Борисенко, О. Н.** Создание нанопропроченной углеродистой связки для повышения стойкости к окислению периклазоуглеродистых огнеупоров / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 71–75.
6. **Семченко, Г. Д.** Периклазоуглеродистые огнеупоры повышенной стойкости на нанопропроченной связке / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук // Вестник НТУ ХПИ. — 2012. — № 59. — С. 102–109.
7. **Очагова, И. Г.** Новейшие тенденции в технологии огнеупоров для кислородных конвертеров в Японии / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2005. — № 3. — С. 73–75.
8. **Серова, Л. В.** Влияние процессов шпинеле- и карбидообразования на формирование структуры оксидоуглеродистых огнеупоров : тезисы Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (22–23 апреля 2010 г. Москва) / Л. В. Серова, И. Д. Кащеев, Е. В. Чудинова // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 58.
9. **Мацуи, Т.** Характеристики и использование магнетиальноуглеродистых изделий, полученных с применением наночастиц / Т. Мацуи, К. Гото, Я. Ямада [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 61–64.
10. **Семченко, Г. Д.** Физико-химические процессы, происходящие при нагревании пека и его смесей с этилсиликатом / Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 14–18.
11. **Семченко, Г. Д.** Магнетиально-углеродистые материалы с улучшенными физико-химическими свойствами / Г. Д. Семченко, Л. Г. Калинин // Тез. докл. Всес. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении». Ч. 2. Химия и технология передовой керамики. — Белгород : БТИСМ, 1989. — С. 91.
12. **Семченко, Г. Д.** Самоорганизация структур на наноуровне — основа низкотемпературного синтеза соединений золь-гель и механохимическими методами / Г. Д. Семченко // Вестник НТУ ХПИ. — 2001. — № 18. — С. 9–14.
13. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 3. Фазообразование при горячем прессовании модифицированных порошков карбида кремния и их смесей со спекающими добавками, структура и свойства материалов / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, Л. А. Анголенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 16–24.
14. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, И. Н. Опришко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 10. — С. 8–15.
15. **Пат. 46180 Украина, МПК⁹ C 04 B 35/565, B 28 B 1/00.** Способ создания нанореактора для синтеза SiC / Семченко Г. Д., Борисенко О. М., Муха А. А., Куценко М. О. ; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьковский политехнический институт». — № u200906470 ; заявл. 22.06.09 ; опубл. 10.12.09, Бюл. № 23.
16. **Пат. 50391 Украина, МПК C 04 B 35/56.** Способ синтеза наночастиц $\beta\text{-SiC}$ / Семченко Г. Д., Рожко И. М., Шутеева И. Ю., Куценко М. О., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьковский политехнический институт». — № u200911876 ; заявл. 20.11.09 ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 11.
17. **Семченко, Г. Д.** Создание углеродной системы в гелях из этилсиликата в технологических процессах керамики и огнеупоров / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, И. Ю. Шутеева [и др.] // Вестник НТУ ХПИ. — 2001. — № 19. — С. 23–26.
18. **Семченко, Г. Д.** Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, О. Н. Борисенко [и др.] // Вестник Национального технического университета «ХПИ» : сборник научных трудов: тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». — 2008. — № 38. — С. 162–166.
19. **Семченко, Г. Д.** Создание нанопропроченной углеродистой связки для повышения стойкости к окислению периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, О. М. Борисенко, В. В. Повшук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 71–75.
20. **Семченко, Г. Д.** Синтез нитевидных кристаллов $\beta\text{-SiC}$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ из золь-гель композиций / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, Н. П. Дьяконенко // Стекло и керамика. — 1997. — № 6. — С. 21–24.
21. **Семченко, Г. Д.** Влияние предварительной термообработки геля ЭТС-32 – глицерин на физико-химические процессы при его обжиге до 1500 °C / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, О. Н. Борисенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 9. — С. 8–14.

22. **Семченко Г. Д.** Процесс наполнения углеродсодержащим компонентом гелевой кластерной системы, образованной из продуктов гидролиза этилсиликата большим количеством воды / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат // УХЖ. — 2001. — № 12. — С. 78–82.

23. **Семченко, Г. Д.** Структура и процесс превращения гелей при термообработке, создание углеродных кластеров в гелевых кластерах / Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 7. — С. 6–14.

24. **Кащеев, И. Д.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118–120.

Kashcheev, I. D. Interaction between aluminum and periclase-carbon components / I. D. Kashcheev, L. V. Serova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 125–127.

25. **Очагова, И. Г.** Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых изделий / И. Г. Очагова //

Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.

26. **Пат. 101537 Украина, МПК С 04 В 22/06 (2006.01).** Способ получения прекурсора антиоксиданта NiO / Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Повшук В. В., Рожко И. Н., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u2014 12861 ; заявл. 01.12.14 ; опубл. 25.09.15, Бюл. № 18.

27. **Пат. 103093 Украина, МПК С 04 В 22/06 (2006.01).** Способ получения прекурсора антиоксиданта оксида никеля / Семченко Г. Д., Повшук В. В., Рожко И. Н., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u201412860 ; заявл. 10.12.15 ; опубл. 10.12.15, Бюл. № 23. ■

Получено 21.05.16

© Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, В. В. Повшук, И. Н. Рожко, О. Н. Борисенко, Л. А. Анголенко,

Е. Е. Старолат, Ю. М. Шмыгарев, О. А. Васюк, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Международная специализированная выставка
ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ
(HI-TECH)

14–16 марта 2017 г.

Экспофорум, Санкт-Петербург



ПЕТЕРБУРГСКАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
ЯРМАРКА

Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-TECH) — одно из первых мероприятий России в области продвижения высоких технологий, инноваций и инвестиционных проектов в научно-технической сфере. Выставка-конгресс способствует эффективному взаимодействию научных организаций и потенциальных инвесторов. Традиционно основными экспонентами являются государственные научные центры, научно-исследовательские институты, вузы, промышленные предприятия, технопарки и региональные экспозиции, которые демонстрируют свои инновационные достижения.

Тематические разделы выставки

- Специализированный раздел: НАНОТЕХНОЛОГИИ
 - Нanomатериалы и нанотехнологии
 - Оборудование, технологии, оснастка для производства наноматериалов
 - Применение нанотехнологий и наноматериалов
- ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ИННОВАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
 - Машиностроение
 - Металлургия
 - Литейное производство
 - Автомобилестроение
 - Энергетика и энергосбережение
 - Химия и новые материалы
- ИНВЕСТИЦИИ

По вопросам участия в выставке обращаться:

Ирина Степанчева

Тел./факс: +7 (812) 320-80-94

E-mail: port@restec.ru

К. х. н. П. С. Соколов (✉), А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик,
к. т. н. Л. А. Плясункова, А. В. Ткачѳв, к. ф.-м. н. С. А. Анучин,
к. ф.-м. н. М. Н. Кордо, к. ф.-м. н. А. В. Ланин, к. ф.-м. н. А. О. Забежайлов,
к. т. н. И. Ю. Келина (✉), д. т. н. М. Ю. Русин

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

УДК 661.8...61+546.281'261]:66.091

СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ZrB_2-SiC : ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Методом горячего прессования из коммерчески доступных порошков получена плотная керамика на основе ZrB_2-SiC с различными добавками (Si_3N_4 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$, $MoSi_2$). На макрообразцах измерены основные физико-механические показатели: предел прочности при статическом трехточечном изгибе при комнатной температуре 400–600 МПа, микротвердость по Виккерсу до 15 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений до $5,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Определены средний ТКЛР, тепло- и температуропроводность, стойкость к окислению в широком диапазоне температур. По совокупности характеристик полученная керамика находится на уровне показателей, описанных в литературе.

Ключевые слова: сверхвысокотемпературные керамические материалы (СВТКМ), керамика на основе ZrB_2-SiC , горячее прессование (ГП), диборид циркония, карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

В начале 1960-х гг. в СССР, а затем и в США были начаты системные и обширные исследования свойств тугоплавких ($T_{пл} > 1600^\circ\text{C}$) и сверхвысокотемпературных керамических материалов (СВТКМ, $T_{пл} > 3000^\circ\text{C}$), таких как бориды, карбиды, нитриды, силициды, фосфиды и др. [1–3]. Кроме тугоплавкости, многие из этих соединений обладают другими уникальными показателями: высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, жаропрочностью и огнестойкостью. Исследовательские работы велись для поиска и отработки технологии перспективных материалов под задачи передовых отраслей промышленности: химической, атомной, космической, металлургической, микроэлектроники, а также для создания гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА). В СССР такого рода работы были сконцентрированы в Институте проблем материаловедения (Киев, Украина) и на ряде предприятий атомной промышленности. Производство порошков СВТКМ было налажено на Донецком заводе химических реактивов. После распада СССР работы по этим тематикам были свернуты, а затем практически целиком прекращены.

С начала 2000-х годов во всем мире наблюдается возрождение интереса к СВТКМ и их технологиям [3–5]. Исследования вышли на новый качествен-

ный уровень, используется новое аналитическое и синтетическое оборудование, появились широкие международные объединения ученых, создаются консорциумы организаций различных форм собственности, и, самое главное, снова появилась финансовая поддержка таких работ. За рубежом финансирование идет по линии крупнейших государственных научных фондов и правительственных агентств космической или военной тематики. И только в России работы в этой важнейшей области науки и техники ведутся в малых коллективах академических институтов в инициативном порядке за счет внутренних резервов или за счет финансирования по линии РФФИ [5–9].

В последнее время, по данным системы Google.Scholar, наблюдается взрывной рост числа исследовательских работ [3–5], посвященных тематике СВТКМ на основе ZrB_2 и HfB_2 : с десятка работ в год в начале 2000-х годов до нескольких сотен в настоящий момент. Это связано с двумя факторами: с активизацией работ в традиционных центрах, занимающихся поиском и изучением материалов для экстремальных применений (в Европе, Японии и США), и со значительным расширением географии исследований, появлением новых центров интереса в иных странах (Китай, Индия, Иран, Турция и пр.). В последние 2–3 года наблюдается явное смещение тематики публикуемых статей из чисто академической плоскости в практическую. Например, обсуждаются технологические вопросы эффективного формования «сырцов» (в том числе с применением аддитивных технологий), механической обработки керамики, сварки и прочих рациональных методов соединения СВТКМ.



П. С. Соколов
E-mail: sokolov-petr@yandex.ru

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

Исследователей привлекают явные преимущества СВТКМ на основе ZrB_2 и HfB_2 по сравнению с традиционными тугоплавкими материалами: рабочие температуры выше 1800 °С и металлический характер связи, обуславливающий высокую электро- и теплопроводность, отличную термостойкость и жаропрочность, умеренное термическое расширение, высокую твердость, приемлемые трещиностойкость и износостойкость. В то же время есть несколько сдерживающих факторов, все еще препятствующих повсеместному распространению работ с СВТКМ. Прежде всего, это дефицитность и дороговизна исходного сырья^{*1}. Другой важный фактор — сложность аппаратной части, связанной с получением порошков и плотной керамики (массивные высокотемпературные вакуумные печи, установки горячего прессования и пр.), а также трудности с испытанием свойств керамики.

Ввиду технической сложности получения монокристаллической керамики из чистых порошков ZrB_2 и HfB_2 обычно в качестве добавки, снижающей температуру спекания, используют SiC [3]. Карбид кремния (в количестве 20–30 об. %) в составе СВТКМ выполняет несколько важных функций: является ингибитором роста зерна целевой фазы, увеличивает стойкость к окислению, прочность и теплопроводность. В качестве спекающих добавок используют также нитриды, карбиды и силициды переходных металлов [3, 4].

Ранее в сотрудничестве с ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» была успешно получена методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS) плотная керамика (относительная плотность 92–93 %) составов ZrB_2 – 20 мас. % SiC и ZrB_2 – 5 мас. % Si_3N_4 [7] в форме таблеток диаметром до 20 мм. На этих таблетках методом индентирования были измерены микротвердость ($H_V = 10 \div 18$ ГПа) и критический коэффициент ин-

тенсивности напряжений ($K_{Ic} = 3,5 \div 5,9$ МПа·м^{1/2}) при нагрузке 2 кг. Небольшой размер таблеток, лимитированный рабочим объемом установки электроимпульсного спекания, не позволил измерить другие конструкционные свойства керамики. Поэтому в качестве следующего шага были проведены дальнейшие эксперименты на установке горячего прессования (ГП) с большим рабочим объемом.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана керамика состава ZrB_2 – 30 об. % SiC с различными добавками (Si_3N_4 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$, $MoSi_2$), получены экспериментальные данные об основных теплофизических и прочностных свойствах этой керамики в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Использовали тонкодисперсные порошки ZrB_2 и дисилицидов титана, циркония и молибдена отечественного производства квалификации ч. В качестве второго основного компонента керамики выбраны абразивные порошки SiC технической чистоты. Микроструктуру и состав порошков изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической и электронной микроскопии. Экспресс-анализ химического состава порошков ZrB_2 проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (полуколичественный РСМА). Содержание примесей в порошках карбида кремния определяли методом количественного химического анализа. Удельную поверхность $S_{уд}$ порошков измеряли методом газовой фильтрации [11] на приборе ПСХ-9. Пикнометрическую плотность ρ_n порошков оценивали на гелиевом пикнометре «Ассурек II 1340». Распределение частиц по размерам получали методом лазерной дифракции на приборе «Fritsch Analysette 22 Microtec plus». Измерения проводили в дистиллированной воде с добавлением ПАВ ультразвуковой обработкой. Расчет распределения вели по теории Ми. Основные характеристики исходного сырья приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики исходных порошков

Материал	Поставщик, марка, ТУ или ГОСТ	ρ_n , г/см ³	Фазовый состав	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, см ² /г	Основные примеси, мас. %
ZrB_2	ООО «КТМ», ТУ 6-09-03-46–75	5,623	ZrO_2 до 3 мас. %	1–40; $d_{50} = 9,2$	2200	Al 0,11, Cu 0,17, Hf 1,0, O 3,0, C 5,0
ZrB_2	ООО «Экос-Урал», ТУ 6-09-03-46–75	5,820	ZrO_2 до 7 мас. %	1–40; $d_{50} = 9,4$	2800	Al 0,2, Cu 0,2, O 2,0, C 5,0
SiC	ООО «ЗАК», ККЗ, 64С, М5, ГОСТ 26327	—	α -SiC	2–18; $d_{50} = 7,2$	6675	C 0,27, Fe 0,09, O 0,65
SiC	АО «ВЗ», ККЗ, 64С, М5, ГОСТ 26327	—	α -SiC	1–13; $d_{50} = 4,8$	9898	C 0,04, Fe 0,2, O 0,5
Si_3N_4	ОАО «НЕОМАТ», ТУ 075–95 LR	—	Si_3N_4 аморф	0,05–0,10	$>20 \cdot 10^4$	Fe 0,1, Al 0,1, O 4,0
$TiSi_2$	ДЗХР (от 1988 г.), ТУ 6-09-03-370–74	3,973	Сл. $TiSi$, Si	1–50	—	—
$MoSi_2$	ООО «ЕвроХимИнвест», ТУ 6-09-03-395–74	4,642	Сл. Mo_5Si_3	1–50	—	—
$ZrSi_2$	ООО «Экос-Урал», ТУ 6-09-03-15–75	6,027	ZrO_2 до 3 мас. %, сл. ZrO , Si, SiO_2	1–50	—	—

* ККЗ — карбид кремния зеленый; ЗАК — Запорожский абразивный комбинат; ВЗ — Волжский абразивный завод; ДЗХР — Донецкий завод химических реактивов; сл. — следы (<1 мас. %).

Синтез

Исходные порошки были просеяны через латунное сито и отобраны рабочие фракции (<40 мкм для ZrB_2 , <50 мкм для дисилицидов). Карбид кремния предварительно не просеивали. Затем проводили мокрое смешивание порошков в лабораторной планетарной мельнице с шарами и помольными стаканами из нитрида кремния в течение 24 ч при частоте вращения барабана 150 об/мин. Далее шихту извлекали из помольных стаканов, сушили и протирали через стальное сито с ячейкой 200 мкм. Все операции выполняли на воздухе. Полученные таким образом смеси помещали в установку ГП оригинальной конструкции с усилием до 10 т. Компактирование и одновременное спекание проводили в графитовых пресс-формах, смазанных нитридом бора. Давление прессования около 20 МПа, максимальная температура 1800–1900 °С, выдержка при максимальной температуре 30 мин.

Образцы № 1 и 2 были получены из порошка ZrB_2 производства ООО «КТМ» (ZrO_2 < 3 мас. %), остальные образцы — из ZrB_2 производства ООО «Экос-Урал» (ZrO_2 ~ 7 мас. %). В образце № 1 использованы волокна SiC_w (кубический β -SiC) [7]. Образцы № 3, 4, 5а и 6а были изготовлены из SiC Запорожского абразивного комбината, образцы № 5б и 6б — из SiC Волжского абразивного завода (см. табл. 1). Образец № 6а оказался неплотным, его синтез был остановлен при достижении температуры около 1700 °С без выдержки.

Анализ и подготовка проб керамики

Фактическую плотность ρ_f , открытую пористость P и водопоглощение w измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды при 20 °С. Теоретическую плотность ρ_t рассчитывали по смешиванию, принимая за плотность ZrB_2 , SiC, Si_3N_4 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ 6,12, 3,21, 3,21, 4,02, 4,88 и 6,26 г/см³ соответственно. Содержание примесей (главным образом ZrO_2) в расчете ρ_t не учитывали. Относительную плотность рассчитывали из отношения ρ_f/ρ_t .

Для измерения предела прочности при статическом трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ при разных температурах образцы разрезали на балки размерами 7,0×7,0×60,0 мм, а затем шлифовали до шероховатости $Ra \sim 0,3$ мкм*2 алмазным инструментом. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили трехточечным методом согласно ГОСТ 24409 со скоростью нагружения 1,5 мм/мин и расстоянием между опорами 50 мм с использованием машин УММ-5, 9024 ДП 100/1500 и Р-0,5. Испытания при повы-

шенных температурах (1200 и 1400 °С) на воздухе проводили по схеме: образец помещали в нагретую печь, оставляли его на 10–15 мин для выравнивания температуры, а затем испытывали. Микротвердость измеряли при 20 °С методом Виккерса (нагрузка от 0,05 до 3 кг, время индентирования 10 с) на полированных поверхностях ($Ra \sim 0,03$ мкм) с помощью твердомера «Struers DuraScan 50». Измерения проводили в трех точках при каждой нагрузке, K_{1c} оценивали по методу Палмквиста через длину радиальных трещин, формирующихся около отпечатка алмазной пирамиды при нагрузке 3 кг. Фазовый состав керамики определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 (Cu K_α -излучение). Микроструктуру исследовали методами оптической и электронной микроскопии с приставкой РСМА.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на образцах размерами 4,0×4,0×50,0 мм на воздухе в диапазоне от 20 до 1100/1300 °С на dilatометре «Netzsch DIL 402C», предварительно откалиброванном с применением эталона из алюмооксидной керамики аналогичного размера. Измерения ТКЛР выполняли по ГОСТ 10978–2014; данные представляли как средний ТКЛР (α_{20-t}) в диапазоне от 20 °С до t . Теплопроводность λ рассчитывали как произведение ρ_f , теплоемкости c_p и температуропроводности a . При этом учитывали вклад термического расширения в изменение плотности. Методом лазерной вспышки a измеряли на образцах размерами 10×10×2,5 мм при температуре до 700/1100 °С на приборе «Netzsch LFA 457» на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) c_p измеряли на приборе «Netzsch DSC 204F1» от 20 до 700 °С в потоке азота с линейной экстраполяцией на высокие температуры. Стойкость к окислению образцов испытывали на приборе «Netzsch STA 449F1» в потоке азота технической чистоты при температуре до 1500 °С, а также в стационарной атмосфере муфельной печи сопротивления в диапазоне 1300–1800 °С. Образцы СВТКМ нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при максимальной температуре 30 мин, затем печь инерционно охлаждалась до комнатной температуры. Свойства полученной керамики приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки

Согласно полученным результатам (см. табл. 1), у всех порошков измеренная ρ_n меньше, чем теоретическое значение. Для порошков ZrB_2 это различие наиболее существенно (например, $\rho_n = 5,62$ г/см³ против $\rho_t = 6,12$ г/см³), что может свидетельствовать о наличии в порошках менее плотных примесей, часто рентгеноаморфных.

*2 Шероховатость обработанной поверхности керамики измеряли на профилометре TR-200 по ГОСТ 2789.

Таблица 2. Основные свойства образцов спеченной керамики

Номер образца	Состав, об. %	ρ_f , г/см ³	ρ_f/ρ_r , %	P , %	w , %	$\sigma_{изг}$, МПа	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	$\alpha_{20-1100}$, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	λ , Вт/(м·К)
1	ZrB ₂ -31SiC _w -8Si ₃ N ₄	4,92	99,0	3,1	0,63	525	10,6	3,5	6,4	83,2
2	ZrB ₂ -9Si ₃ N ₄	5,40	92,3	0,3	0,06	—	10,3	3,9	—	—
3	ZrB ₂ -30SiC	5,13	98,0	0,32	0,06	635	14,6	5,4	6,2	90,2
4	ZrB ₂ -29SiC-6TiSi ₂	5,09	98,8	0,28	0,03	400	13,0	5,8	—	—
5a	ZrB ₂ -29SiC-5MoSi ₂	5,14	97,0	0,08	0,02	420	15,3	5,9	—	—
5б	ZrB ₂ -29SiC-5MoSi ₂	5,08	96,0	0,32	0,06	535	14,5	4,8	6,3	53,8
6a	ZrB ₂ -30SiC-5ZrSi ₂	4,49	86,5	11,93	2,65	320	7,3	5,1	—	—
6б	ZrB ₂ -30SiC-5ZrSi ₂	5,03	97,0	0,29	0,05	590	14,3	5,5	—	—

Естественными примесями для боридов являются В₂О₃ и борные кислоты, а для силицидов переходных металлов — диоксид кремния. По совокупности с данными элементного анализа содержание В₂О₃ в порошках ZrB₂ находится на уровне от 3 до 6 мас. %*³. Наличие примеси кислорода и довольно значительного количества углерода позволяет предположить, что порошки ZrB₂ получены путем угле- или боркарботермии (восстановлением оксидов).

Результаты РФА показали, что порошки ZrB₂ содержат ZrO₂ (бадделейт) в количестве от 3 до 7 мас. % (см. табл. 1). Каких-либо иных кристаллических примесей в порошках ZrB₂ обнаружено не было. Вычисленные параметры кристаллической решетки ZrB₂ обоих порошков в пределах погрешности ($a = 3,167(1) \text{ \AA}$, $c = 3,529(1) \text{ \AA}$) хорошо совпадают с литературными данными ($a = 3,168 \text{ \AA}$, $c = 3,530 \text{ \AA}$ [1–3]). По данным электронной микроскопии форма частиц исходных порошков ZrB₂ округлая, размер зерен 1–8 мкм. Частицы собраны в агломераты неопределенной формы размерами 10–40 мкм. Эти данные хорошо совпадают с результатами лазерной дифракции исходных порошков (см. табл. 1).

Смеси после помола в планетарной мельнице

После помола порошковых смесей ZrB₂-SiC в выбранных условиях средний размер частиц уменьшается от примерно 9 до около 4 мкм, а границы распределения частиц по размерам также смещаются в область меньших размеров (от 0,1 до 10 мкм). Каких-либо признаков формирования агрегатов частиц (>10 мкм) по результатам лазерной дифракции выявлено не было.

Горячее прессование

Интенсивная усадка в условиях ГП обычно начиналась уже при 1300 °С и полностью завершалась при 1800 °С, что связано с образованием фаз пониженной вязкости в системе ZrO₂-SiO₂-В₂О₃. Следует отметить, что по данным [12–17]

*³ В ходе обработки под вакуумом на начальных стадиях ГП оксид бора частично испаряется. В настоящей работе его количественный остаток в керамике не оценивался.

усадка обычно начинается при 1400 °С. При температуре синтеза выше 1900 °С наблюдалось разложение дисилицидов, а выше 2000 °С в керамике ZrB₂-SiC появлялись видимые неоднородности.

Керамика после ГП

Согласно методу гидростатического взвешивания относительная плотность керамики составила 97–99 % (в зависимости от состава), в то же время открытая пористость — от 0,1 до 3,0 % (см. табл. 2). Минимальная пористость (< 0,1 %) была получена на образце с дисилицидом молибдена (№ 5a). Водопоглощение многих образцов на уровне сотых долей процента. Следует отметить, что в аналогичных условиях ГП (~1800 °С, ~ 20 МПа, выдержка 30 мин) порошок ZrB₂ производства «ЭкосУрал» без добавок спекается в монолит относительной плотностью не более 87 %. При этом образец покрыт сетью сквозных трещин, что делает невозможным испытание его свойств. Отдельные трещины в спеченной керамике наблюдались также в паре ZrB₂ («Экос-Урал») и SiC («ЗАК»), что связано с относительно большим содержанием примеси ZrO₂.

Результаты оптической микроскопии показывают, что в матрице из ZrB₂ присутствуют изолированные зерна SiC. Размер зерен (неправильной формы) около 6,0 мкм для ZrB₂ и 4,8 мкм для SiC, т. е. существенного роста размера зерен основных фаз в ходе выбранного режима ГП не происходит. По данным электронной микроскопии практически во всех образцах видны зерна, идентифицированные как фаза ZrO₂ (с объемной долей до 4 %). В ходе приготовления шлифов выкрашивание идет преимущественно по зернам карбида кремния. Результаты РСМА показали, что в керамике присутствуют примеси Al, Ca, Fe и Cr (до 0,1 мас. %). По данным РФА все образцы керамики состоят из ZrB₂ (гекс.) и SiC (гекс. и куб.), в небольшом количестве наблюдается ZrO₂ (мон.). Присутствие каких-либо дополнительных фаз помимо исходного состава крайне маловероятно.

Ключевая характеристика композитной керамики на основе ZrB₂-SiC — предел прочности при изгибе при комнатной и повышенных температурах; в настоящей работе он был измерен

при 20, 1200 и 1400 °С^{*4}. Резкое падение прочности при 1400 °С и наличие пластичности отдельных образцов объясняются размягчением аморфной фазы на границах зерен. Сохранить прочность при этих температурах можно, только уменьшив долю оксидных фаз в исходных порошках. Согласно [3, 18] стеклофаза явля-

^{*4} Температура 1400 °С для СВТКМ является своего рода «пограничной температурой». Выше 1400 °С происходят плавление кремния и существенное размягчение стеклофазы состава Zr-B-Si-O на границах зерен. Достижение высокой прочности при таких температурах технически возможно [3] и находится в настоящий момент на стадии изучения. Для применения в гиперзвуковых ЛА необходимо, чтобы СВТКМ имел предел прочности при изгибе не менее 200 МПа при температуре выше 1500 °С [3].

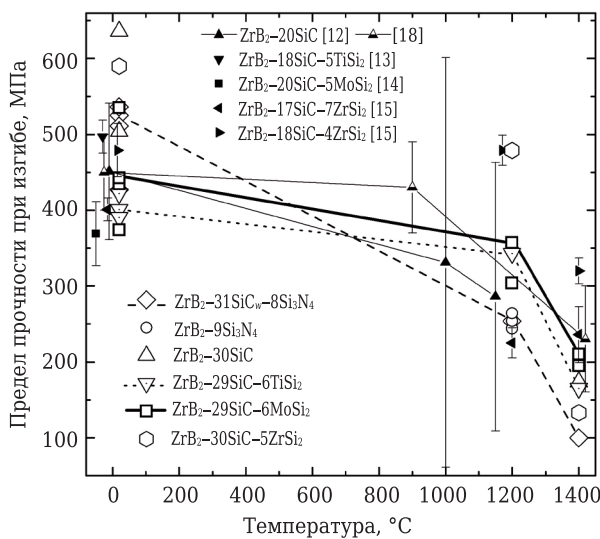


Рис. 1. Предел прочности при статическом изгибе образцов керамики на основе ZrB₂-SiC с различными добавками: незалитые значки — данные авторов статьи (один значок — одно испытание); залитые значки — литературные данные (для удобства некоторые залитые значки при комнатной температуре сдвинуты влево)

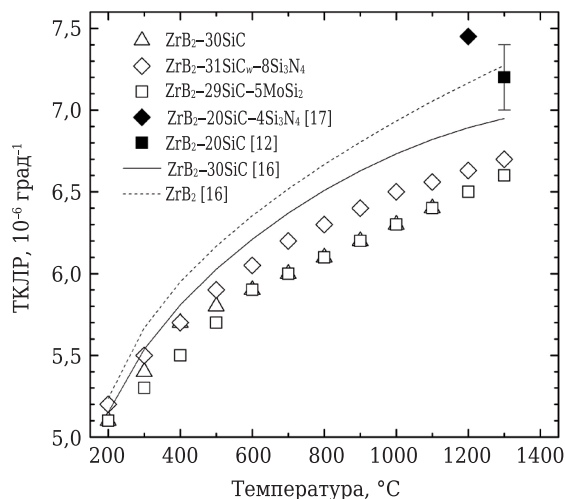


Рис. 2. Средний ТКЛР образцов керамики № 1, 3 и 5б (незалитые значки) в сравнении с литературными данными (залитые значки)

ется основным спекающим агентом в ходе ГП. Аналогичное поведение (падение прочности керамики > 1200 °С) наблюдали также зарубежные авторы ([12–18], рис. 1).

Данные по ТКЛР (рис. 2) хорошо согласуются с показателями, приведенными в работах [3, 12, 16, 17]. Так, величина ТКЛР мало чувствительна к изменению состава СВТКМ в пределах до 5 об. %. В пределах погрешности измерения температурный ход кривых термического расширения у образцов № 1, 3 и 5б совпадает. Полученные показатели близки к ТКЛР керамики на основе оксида алюминия ($\alpha_{20-900} = 5 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), но в то же время они примерно в 2 раза меньше, чем у классических металлических жаропрочных сплавов, таких как Inconel 718 ($\alpha_{20-600} = 14,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). У керамики на основе ZrB₂-SiC при температуре выше 1300 °С рост ТКЛР фактически прекращается [3, 16].

Теплоемкость, измеренная на образцах № 1, 3 и 5б, резко возрастает от 0,45–0,47 до 0,68–0,73 Дж/(г·град) при 25 и 700 °С соответственно. Это в пределах 3 % погрешности метода совпадает с литературными данными для состава ZrB₂-30 % SiC [16]. Температуропроводность в этой же группе образцов имеет существенный разброс значений в зависимости от использованного сырья. У образцов № 1 и 3 она резко снижается от 34–39 до 16–18 мм²/с при 25 и 700 °С соответственно, тогда как у образца с MoSi₂ (№ 5б) она уменьшается более плавно — от 22 до 13 мм²/с в том же температурном диапазоне. Температуропроводность при высоких температурах выходит на плато со значением около 15 мм²/с для состава ZrB₂-30 % SiC [16]. У образца № 1 рассчитанная теплопроводность монотонно снижается от 83 до 65 Вт/(м·град) с ростом температуры от 20 до 1100 °С соответственно (рис. 3). Сравнивая температурную зависимость с данными, приведенными в работах [3, 16], следует отметить, что

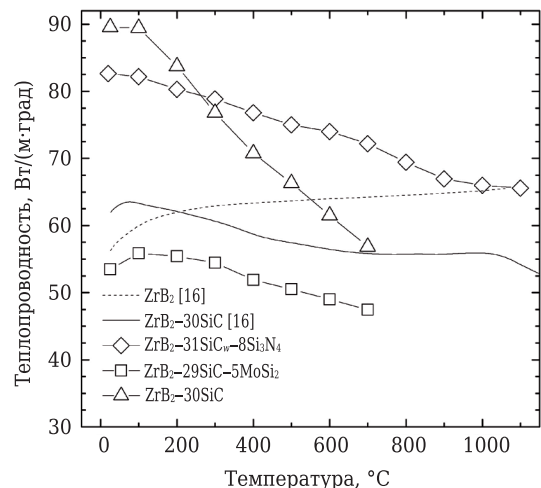


Рис. 3. Зависимость теплопроводности образцов керамики на основе ZrB₂-SiC с различными добавками (№ 1, 3, 5б) от температуры (незалитые значки) в сравнении с литературными данными (—, - - -)

величины, полученные в настоящей работе для состава с добавкой Si_3N_4 (№ 1), несколько выше ожидаемых. Относительно высокая теплопроводность образца № 1 объясняется, по-видимому, тремя факторами. Во-первых, его высокой относительной плотностью, во-вторых, относительно низкой примесью диоксида циркония, а также использованием в составе образца № 1 микроволокон карбида кремния. У образца № 5б теплопроводность несколько меньше, что связано с повышенным содержанием примеси ZrO_2 в исходном сырье.

Микротвердость образца с добавкой MoSi_2 (№ 5а) сравнима с микротвердостью твердого сплава ВК8 WC-8Co (рис. 4). У всех образцов керамики с добавками дисилицидов $K_{\text{Ic}} > 4,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (даже у образца № 6а плотностью не более 86 %), что сравнимо с ранее полученными данными для керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [7], спеченной методом SPS. Значения K_{Ic} , полученные авторами настоящей статьи, существенно выше встречающихся в литературе величин для керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$. Например, в публикациях [12, 18] указываются значения 4,3–4,6 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Представленные в разных работах K_{Ic} весьма непросто сравнивать между собой

из-за существования нескольких независимых методов измерения и расчета трещиностойкости керамических материалов. Следует отметить, что размер зерен в керамике в 5–10 раз меньше, чем размер отпечатка индентора при нагрузке 1–3 кг, т. е. только испытания при повышенных нагрузках ($\geq 9,8 \text{ Н}$) являются показательными.

В потоке азота технической чистоты полученные образцы СВТКМ имели прирост массы не более 0,3 мас. % до 1500 °С. При этом на кривой ДСК не было никаких особенностей, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в образцах. Выдержка на воздухе до 1000 °С включительно не меняет внешнего вида образцов и их массы. В интервале от 1100 до 1300 °С на всех образцах наблюдается сплошная матовая пленка (состоящая из боросиликатного стекла); прирост массы не более 0,2 % ($\sim 2 \text{ мг/см}^2$).

При 1400–1500 °С на образцах наблюдаются единичные неоднородности и вспучивания оксидной пленки. Прирост массы образцов № 1, 3, 4, 5а, 5б, 6б остается на уровне 0,2–0,3 %. При этом образец № 6а (с добавкой ZrSi_2 и плотностью ~ 86 %) имеет существенно больший прирост массы — до 1 %. При 1600 °С прирост массы образца № 4 (с добавкой TiSi_2) составил 2,6 %, у образца № 5а (с добавкой MoSi_2) он увеличился до 0,5 %, у образца № 6а — до 1,6 %. Образцы № 4, 5а, 6а до и после окисления при 1700 °С показаны на рис. 5. Только у образца с добавкой MoSi_2 сохраняется сплошность прозрачной оксидной пленки; у остальных образцов наблюдаются образование оксидной пленки белого цвета и ее отслоение. На поверхности образцов № 4 и 6а возникают локальные трещины и вздутия, что связано, видимо, с пониженной вязкостью образующихся фаз состава Zr-Ti-Si-O-B . Таким образом, добавки Si_3N_4 и TiSi_2 в количестве 5 об. % в состав СВТКМ существенно понижают стойкость к окислению при температуре выше 1700 °С. Добавка MoSi_2 , напротив, улучшает стойкость к окислению по сравнению с базовым составом № 3 ($\text{ZrB}_2 - 30 \text{ \% SiC}$). Полученный результат на качественном уровне совпадает с ранее полученными данными [3, 12–18].

При сравнении основных показателей ГП керамики со свойствами керамики, ранее полученной нами методом SPS [7], видно, что за счет увеличения относительной плотности от 92–93 до 97–99 % удалось существенно поднять микротвердость и K_{Ic} . Переход на более тонкий порошок SiC (с d_{50} от 7,2 до 4,8 мкм) позволил достичь лучших свойств при номинально том же составе. Дальнейшему улучшению показателей способствовали добавки MoSi_2 и ZrSi_2 в количестве 5 об. %. Использование тонкодисперсных порошков нитрида кремния как спекающего агента оказалось неоправданным — у керамики довольно низкие твердость и K_{Ic} (см. табл. 2).

Можно полагать, что улучшение химической и фазовой чистоты исходных порошков

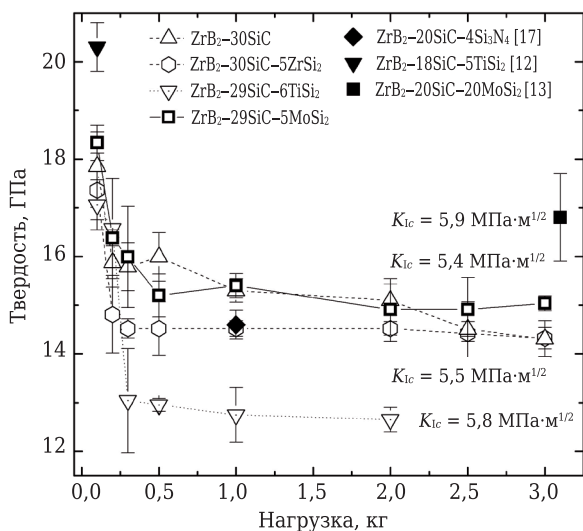


Рис. 4. Микротвердость по Виккерсу и K_{Ic} образцов керамики на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ с различными добавками (№ 3, 6а, 4, 5а) в сравнении с литературными данными

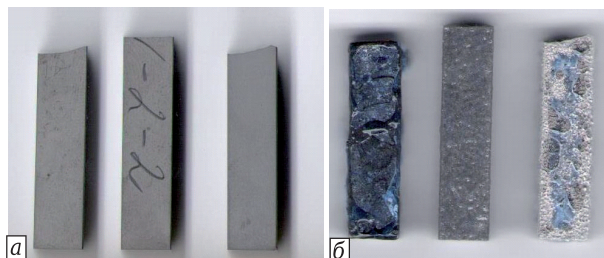


Рис. 5. Образцы керамики на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ с добавками (слева направо) TiSi_2 (№ 4), MoSi_2 (№ 5а) и ZrSi_2 (№ 6а) до (а) и после (б) окисления при 1700 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин

ZrB₂ и SiC, дальнейшее уменьшение размера зерен SiC (до 1 мкм и менее) и оптимизация параметров ГП (для достижения $\rho_f/\rho_t > 99,5\%$) позволят увеличить прочность керамики при умеренной и повышенной температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя целиком отечественное сырье, можно получить плотную (> 97 %) керамику на основе ZrB₂-SiC методом ГП. По совокупности свойств лучше всего себя показал состав ZrB₂ – 29 % и SiC – 5 % MoSi₂. Эта керамика имеет высокие

твердость (~15 ГПа) и K_{1с} (до 5,9 МПа·м^{1/2}). При выдержке на воздухе при 1800 °С ее прирост массы составил менее 1 мас. % (<10 мг/см²). Однако с ростом температуры от комнатной до 1400 °С наблюдается резкое снижение прочности при трехточечном изгибе — от 500 до 200 МПа. Это происходит из-за присутствия в порошках ZrB₂ примесей (прежде всего кислорода).

Авторы статьи выражают благодарность Р. А. Миронову, Т. А. Мишиной, Т. С. Фроловой, И. М. Рудыкину и Г. М. Багреевой за участие в работе.

Библиографический список

1. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. — М. : Атомиздат, 1975. — 376 с.
2. Серебрякова, Т. И. Высокотемпературные бориды / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. — М. : Металлургия, 1991. — 368 с.
3. Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications. Ed. by W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, Y. Zhou. — New Jersey : Wiley, 2014. — 441 с.
4. Sonber, J. K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review / J. K. Sonber, A. K. Suri // Adv. App. Ceram. — 2011. — Vol. 110, № 6. — С. 321–334.
5. Simonenko, E. P. Promising ultra-high temperature ceramic materials for aerospace applications / E. P. Simonenko, D. V. Sevast'yanov, N. P. Simonenko [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2013. — Vol. 58, № 14. — P.1669–1693.
6. Андриевский, Р. А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность / Р. А. Андриевский // Успехи химии. — 2015. — Т. 84, № 5. — С. 540–554.
7. Чевыкалова, Л. А. Получение ультравысокотемпературного керамического материала на основе диборида циркония методом SPS / Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 31–38.
8. Chevykalova, L. A. Preparation of ultra-high temperature ceramic material based on zirconium boride by SPS method / L. A. Chevykalova, I. Yu. Kelina, I. L. Mikhal'chik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 455–462.
9. Гращенков, Д. В. Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB₂ методом гибридного искрового плазменного спекания / Д. В. Гращенков, О. Ю. Сорокин, Ю. Е. Лебедева, М. Л. Ваганова // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, № 3. — С. 379–386.
10. Grashchenkov, D. V. Specific features of sintering of HfB₂-based refractory ceramic by hybrid spark plasma sintering / D. V. Grashchenkov, O. Yu. Sorokin, Yu. E. Lebedeva, M. L. Vaganova // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2015. — Vol. 88, № 3. — P. 386–393.
11. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Коралев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.

12. Ordan'yan, S. S. Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.
13. Соколов, В. А. Состояние производства и сырьевой базы цирконистых огнеупоров в России / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 13–17.
14. Ходаков, Г. С. Метод измерения удельной поверхности высокодисперсных порошков по фильтрации газа / Г. С. Ходаков // Коллоидный журнал. — 1995. — Т. 57, № 2. — С. 280–282.
15. Justin, J. F. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability / J. F. Justin, A. Jankowiak // Journal Aerospace Lab. — 2011. — № 3.
16. Gupta, N. Spark-plasma sintering of novel ZrB₂-SiC-TiSi₂ composites with better mechanical properties / N. Gupta, A. Mukhopadhyay, K. Pavani, B. Basu // Mater. Sci. Eng. A. — 2012. — Vol. 534. — P. 111–118.
17. Guo, S.-Q. Mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-MoSi₂-SiC composite / S.-Q. Guo, T. Nishimura, T. Mizuguchi, Y. Kagawa // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 1891–1898.
18. Grigoriev, O. N. Mechanical properties of ZrB₂-SiC (ZrSi₂) ceramics / O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Kotenko [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2397–2405.
19. Zimmermann, J. W. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics / J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91. — P. 1405–1411.
20. Monteverde, F. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — Vol. 346. — P. 310–319.
21. Loehman, R. Ultra high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications : Sandia Report / R. Loehman, E. Corral, H. P. Dumm, P. Kotula, R. Tandon. — США, 2006. — 46 p. ■

Получено 22.09.16

© П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, А. В. Ткачёв, С. А. Анучин, М. Н. Кордо, А. В. Ланин, А. О. Забежайлов, И. Ю. Келина, М. Ю. Русин, 2017 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Дан краткий обзор существующих способов получения высокопористых материалов из нитрида кремния. Описаны возможности метода, основанного на консолидации предварительно подготовленных элементов из термопластичного шликера с тиксотропными реологическими свойствами. Различные сочетания теплового и механического воздействия при консолидации элементов в виде стружки могут приводить к различному распределению пористости по объему получаемых изделий.

Ключевые слова: реакционно-спеченный нитрид кремния (РСНК), термопластичный шликер, консолидация предварительно изготовленных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Разработке технологии получения пористых керамических материалов на основе нитрида кремния посвящено много работ. При этом используют разнообразные выгорающие добавки и наполнители [1–6], методы вспучивания суспензий или введения керамических порошков в готовую органическую пену [7], метод нанесения суспензии на ячеистую пенополиуретановую подложку [8]. Обычно порообразователь — это органическое вещество (выгорающая добавка), удаляемое, как правило, на ранних стадиях термообработки.

В последние годы разработаны новые способы и получили развитие известные технологии. С использованием исходного порошка Si_3N_4 применяют частичное спекание, спекание с выгорающими добавками и частичное горячее прессование [2], экструзию с органическими связками [9], гелевое литье (gel-casting) [10, 11]. Распространены литье и замораживание водных суспензий (freeze-casting) [12, 13]; в последнем случае возможно создание ориентированной пористости [14]. Удлиненные (но не ориентированные) поры получены [15] за счет применения органических волокон в качестве выгорающей добавки, такая форма пор позволяет увеличить проницаемость. Радиопрозрачный пористый материал изготавливают спеканием — окислением порошка Si_3N_4 на воздухе (oxidation bonding) [16, 17].

Технологии получения пористых материалов на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) также интенсивно развива-

ются. Однако пористые материалы из нитрида кремния, изготовленные из порошка кремния, имеют небольшую пористость (40–60 %) [18, 19]. Si_3N_4 -материалы пористостью около 70 % получают восстановлением и азотированием диоксида кремния [20, 21].

Высокопористый Si_3N_4 может быть основой теплоизоляционных материалов, стойких к термоудару. При увеличении пористости материала от 40 до 60 % наблюдается снижение теплопроводности от 7–8 до 2 Вт/(м·К) [1]. Получен материал Si_3N_4 – SiO_2 пористостью 60–80 %, имеющий теплопроводность 0,08–0,10 Вт/(м·К) [22]. Авторы статьи [23] методом замораживания суспензии изготовили пористый нитрид кремния, золь-гель методом импрегнировали в него диоксид кремния и в результате получили материал теплопроводностью при комнатной температуре 0,043 Вт/(м·К).

Недостаток высокопористых материалов на основе тугоплавких соединений, полученных перечисленными методами, — большие размеры пор, что обуславливает их низкую стойкость к окислению. Неслучайно появились работы по созданию плотных покрытий на пористых Si_3N_4 -материалах [24]. Следует отметить, однако, что окисление высокопористого нитрида кремния по определенному режиму может улучшить его механические и диэлектрические свойства [25]. Новые возможности дает технология получения пористых материалов из РСНК, основанная на консолидации предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера.

КОНСОЛИДАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА

Для создания высокопористых материалов на основе РСНК применяется метод теплового формования пористых заготовок из предварительно



В. Г. Гилёв

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

изготовленных элементов из термопластичного шликера. В простейшем случае используется стружка, полученная токарной обработкой охлажденных отливок из термопластичного шликера [26–31]. Типичная стружка в виде спиралей показана на рис. 1.

Формование пористых структур из предварительно изготовленных элементов из шликера возможно в том случае, если шликер в разогретом состоянии представляет собой дисперсную систему, обладающую тиксотропными реологическими свойствами [31] (рис. 2). Авторы публикаций [26–31] использовали термопластичный шликер на основе порошка кремния (KrO или $Kp1$). В качестве термопластичной связки применяли смесь парафина с 15 мас. % пчелиного воска. Для улучшения тиксотропных свойств шликера использовали добавки дисперсного порошка нитрида кремния, полученного плазмохимическим синтезом. Формование материалов и изделий из такой шихты осуществляли при нагреве до 100–150 °С без приложения давления или при небольшом давлении — до 50 кПа путем наложения груза. Далее производили отгонку связки и реакционное спекание в азотсодержащей атмосфере. Заготовки при этом сохраняли свои форму и размеры.

Этот метод позволяет получать регулируемую пористость нитридкремниевого материала в пределах 40–90 %, регулировать размеры и форму пор подбором размеров и формы элементов шихты, а также распределение пористости по объему изделия. На пористость прежде всего влияют давление прессования, состав шликера и условия нагрева [27, 28, 31]. От условий теплообмена шихты с оснасткой или окружающей средой существенно зависит не только общая пористость, но и распределение пористости в изделии.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПО ОБЪЕМУ ИЗДЕЛИЯ ПРИ КОНСОЛИДАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА

Различные сочетания теплового и механического воздействия дают возможность регулировать распределение пористости по объему заготовки. На рис. 3–6 показаны схемы возможного сочетания теплового и механического воздействия при консолидации элементов стружки из термопластичного шликера и получаемое при этом распределение пористости. Контурные и сплошные стрелки схе-

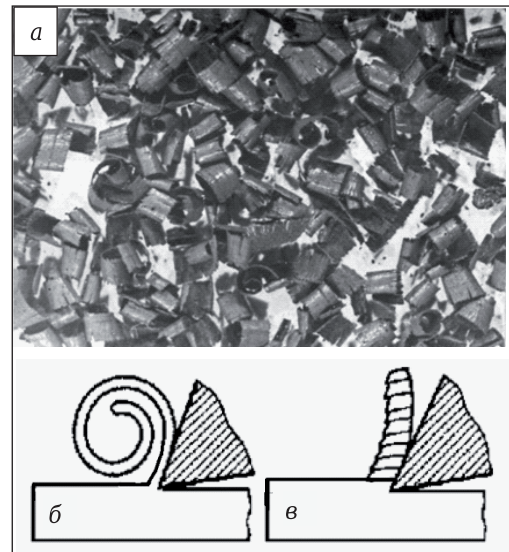


Рис. 1. Шихта из стружки термопластичного шликера: а — общий вид; б — схема получения стружки в виде спиралей; в — увеличенный вид схемы стружки

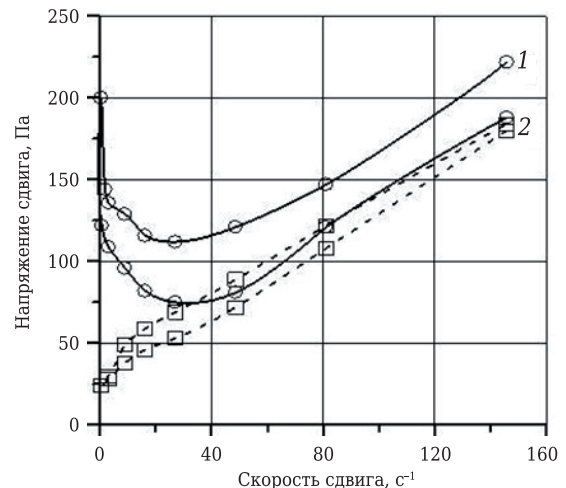


Рис. 2. Кривые течения кремниевого шликера при (70±5) °С: 1 — на первых стадиях перемешивания; 2 — после длительного перемешивания [31]

матически обозначают направление и величину соответственно механического и теплового воздействия.

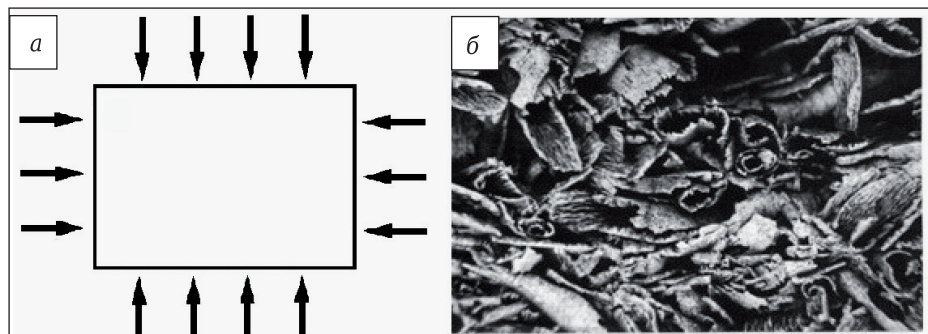


Рис. 3. Схема формования при нагреве шихты в свободной насыпке в условиях поступления тепла (→) со всех сторон без приложения давления (а) и структура получаемого материала (б)

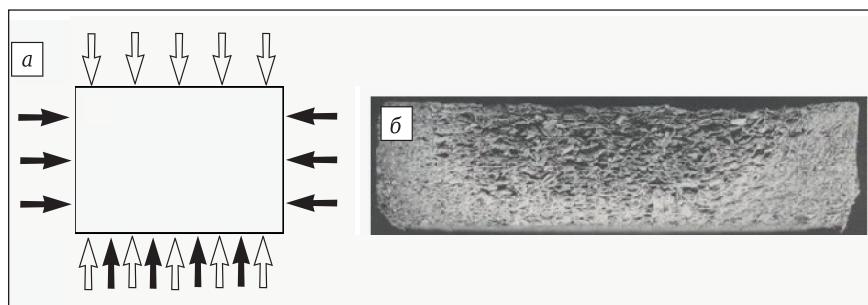


Рис. 4. Схема формирования при нагреве шихты в условиях поступления тепла снизу и со стороны периферии (→) с приложением давления (⇔) с помощью стального груза (а) и макроструктура полученного материала (б)

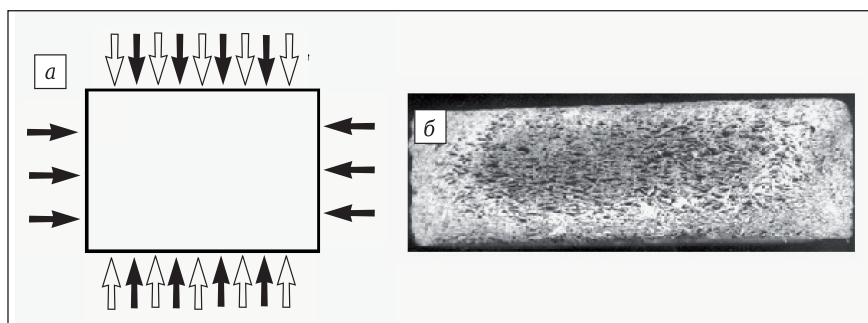


Рис. 5. Схема формирования при нагреве шихты в условиях поступления тепла снизу, сверху и с боковой поверхности (→) с приложением давления (⇔) с помощью груза, подогретого до 100 °С (а), и макроструктура полученного материала (б)

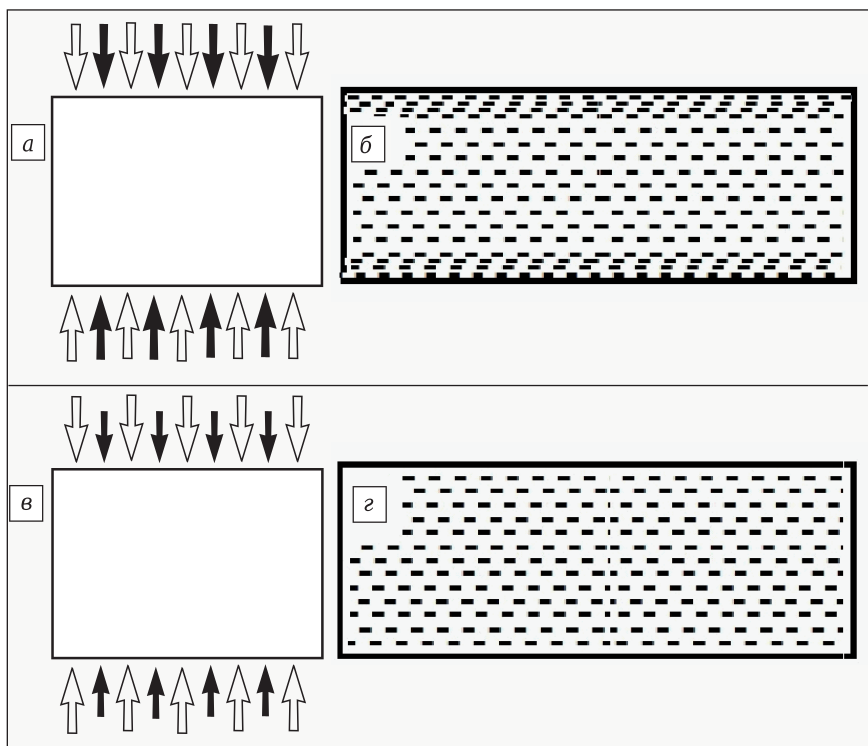


Рис. 6. Схема сочетания теплового (→) и механического (⇔) воздействий при формировании элементов стружки из термопластичного шликера в режиме плоского фронта распространения тепла (а, в) и схематичная макроструктура полученного материала (б, г): а, б — при большом поступлении тепла вдоль оси прессования; в, г — при ограниченном поступлении тепла. Распределение пористости на рис. 6 показано схематично, так как качественных фотографий получить не удалось

При нагреве шихты в свободной насыпке, т. е. при поступлении тепла со всех сторон и без приложения давления (см. рис. 3), форма элементов стружки сохраняется почти без изменения, а пористость равномерна по всему объему, если пренебречь влиянием собственной массы шихты. Консолидация происходит за счет капиллярных сил, т. е. за счет стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Форма элементов стружки практически не изменяется из-за тиксотропных свойств шликера. Деформация происходит в тех зонах, в которых напряжения, создаваемые капиллярными силами и массой шихты, превышают предельные напряжения, необходимые для начала деформации шликера. Структуру получаемого материала при нагреве шихты в свободной насыпке можно регулировать, меняя форму элементов, состав и свойства шликера. Сочетание тепловых и механических воздействий в ходе консолидации такой шихты дает возможность более широко варьировать структуру материала.

Схему формирования, показанную на рис. 4, осуществляли при поступлении тепла снизу и с боковых поверхностей с приложением давления. Формование производили следующим образом. Шихту укладывали в форму в виде цилиндра из медной фольги диаметром 60 мм с дном из листа бумаги. Форму помещали в шкаф, нагретый до 100 °С, а давление вдоль оси формы создавали с помощью стального груза, имеющего первоначально комнатную температуру. Полученный образец в виде диска диаметром 60 мм имел по периферии и в нижней части более плотную структуру, чем в сере-

дине; на верхнем и среднем уровнях формовки образовывалась значительно более пористая структура. В процессе формования происходит перераспределение шихты в радиальных направлениях вследствие более быстрого прогрева и уплотнения в периферийных зонах. При использовании подогретого груза (рис. 5) при прочих равных условиях, как и в предыдущем примере, в верхней части образца также образовывались более плотный слой, такой же, как и снизу и с боковых поверхностей, и рыхлая сердцевина.

Получить более однородный по пористости материал удастся, если ограничить поступление тепла со стороны боковой поверхности заготовки (рис. 6). Такой вариант можно назвать формованием в режиме плоского фронта распространения тепла. Однако одного этого условия недостаточно. Дело в том, что реально консолидация в этом случае происходит послойно по мере прохождения через заготовку температурного фронта с температурой плавления связки. Результат, т. е. пористость в каждом данном участке (слое) образца, зависит от скорости перемещения этого фронта через этот слой образца. Так как уже отформованные участки служат теплоизоляцией, скорость перемещения температурного фронта по мере продвижения вглубь заготовки уменьшается. Это приводит к градиенту пористости вдоль оси прессования, причем пористость увеличивается по мере продвижения заготовки вследствие снижения скорости передвижения температурного фронта. Практически полностью однородный материал можно получить при частичном ограничении попадания тепла сверху и снизу. Слишком большое поступление тепла вдоль оси прессования приводит к образованию более плотных слоев материала сверху и снизу (см. рис. 6, а, б). Одинаковое ограниченное поступление тепла сверху и снизу позволяет добиваться однородной по всему объему пористости (см. рис. 6, в, г). Однородное распределение было получено [28] при таких сочетаниях давления прессования и условий передачи тепла от пуансонов в шихту, при которых кинетика усадки по высоте при формовании имела протяженный горизонтальный участок. Подобные условия были реализованы [28] при температуре стальных пуансонов 150 °С, давлении 2–4 кПа и прокладывании между пуансонами и шихтой 20 слоев бумаги.

Так как фотографии не могут отразить в данном случае неоднородность пористости, на рис. 6 распределение пористости в макроструктуре образца показано штриховкой. Таким образом, равномерное распределение пористости возможно при исключении поступления тепла с боковых поверхностей и некотором его ограничении с торцов заготовки. Для осуществления

схемы, показанной на рис. 6, использовали форму из теплоизолирующего материала, а поток тепла сверху и снизу регулировали изменением числа слоев в теплоизолирующих прокладках между нагретыми до 150 °С пуансонами и пресс-массой. Если изолирующий слой состоял из 1–3 слоев чертежной бумаги, на образцах диаметром 60 и высотой около 20 мм сверху и снизу образовывались более плотные слои толщиной 2–3 мм (см. рис. 6, а, б). Как отмечено выше, для получения однородной структуры заготовки (см. рис. 6, в, г) требуется 20 слоев такой же бумаги. Образование той или иной (однородной или неоднородной) макроструктуры коррелирует с особенностями кинетики усадки формируемой заготовки. Так, из рис. 7 видно, что при использовании 20 слоев бумаги при формовании заготовки по схеме, показанной на рис. 6, на графике зависимости скорости усадки от времени наблюдается протяженный горизонтальный участок.

Представляет интерес режим плоского фронта распространения тепла при неодинаковых тепловых потоках с двух сторон заготовки. Предполагается, что этим способом можно создавать изделия с градиентом пористости вдоль оси прессования. Действительно, в проведенных опытах было зафиксировано, что при неодинаковом числе слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках между нагретыми пуансонами и шихтой сверху и снизу от заготовки плотность ее крайних слоев может различаться на 20–30 %. Влияние числа слоев N в прокладках можно продемонстрировать следующими примерами. В серии опытов использовали шликер на основе смеси кремния KrO ($S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$) с 10 % порошка Si_3N_4 , полученного плазмохимическим синтезом ($S_{уд} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$). Шликер содержал 19 мас. % связки. Прессование производили пуансонами с температурой 150 °С под давлением 50 кПа при варьировании числа слоев в прокладках снизу N_n и сверху N_v . При $N_n = N_v$ средняя плотность



Рис. 7. Кинетика усадки при консолидации шихты из термопластичного шликера; цифры на кривых — число слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках

$\rho_{\text{ср}}$ прессовок менялась от числа слоев $N = N_{\text{н}} = N_{\text{в}}$ следующим образом:

N	1	3	5	10	15	20
$\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	1,40	1,21	1,16	1,10	1,06	1,10

Во втором случае при $N_{\text{н}} = N_{\text{в}} = 10$ температура верхнего пуансона составляла 20 °С, а нижнего 150 °С. Соответственно, плотность слоя, прилегающего к верхнему пуансону, равнялась 0,8 г/см³, а к нижнему 1,1 г/см³. При тех же условиях, но при верхнем горячем пуансоне и нижнем холодном плотность нижнего слоя составляла 0,7 г/см³, а верхнего 1,08 г/см³. Плотность слоев отформованной заготовки, прилегающих к нижнему ($\rho_{\text{н}}$) и верхнему ($\rho_{\text{в}}$) пуансонам, при одинаковой температуре пуансонов 150 °С, но при $N_{\text{н}} \neq N_{\text{в}}$ приведена в табл. 1.

Таким образом, при неодинаковых величинах теплового потока вдоль оси прессования с двух сторон заготовки есть возможность создавать градиент пористости. Однако возможности этого варианта ограничены. Это связано с тем, что в этом случае скорости прохождения температурного фронта, движущегося снизу и сверху, различаются и, соответственно, расстояния, которые пройдут быстрый и медленный фронты, будут различаться. Все процессы усадки происходят послойно по мере прохождения температурных фронтов и после их встречи прекращаются. Тем самым возможности регулирования макроструктуры в этом случае осложняются различиями в толщине более плотных и менее плотных участков. Градиентные пористые материалы из нитрида кремния могут найти применение в качестве армирующей фазы при создании слоистых композитов $Me/Me-Si_3N_4$ (где Me — сплавы на основе Al, Mg, Cu) [32]. При наличии градиента содержания упрочняющей фазы в слое композита $Me-Si_3N_4$ можно создать более

благоприятные условия на границе между слоями металла и композита.

В публикации [30] показана возможность получения полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки при подогреве стенок вращающейся формы. В этом случае пористость определяется частотой вращения, положением оси вращения (т. е. зависит от величины центробежной силы). И в этом случае имеет значение скорость поступления тепла в шихту, которую можно регулировать температурой стенки вращающейся формы и числом слоев теплоизоляции. При малом числе слоев можно получить цилиндрическое изделие с градиентом пористости, причем более плотные слои расположены с внешней стороны стенки цилиндра.

Свойства материалов изучены на образцах, полученных по варианту консолидации, обеспечивающему однородную пористость (см. рис. 6). В табл. 2 приведены типичные свойства материалов, получаемых этим способом. Видно, что при повышении плотности они приобретают все более заметную анизотропию свойств. Это связано с тем, что в материале из-за распулывания элементов шихты образуются плоские поры, вытянутые в направлении, перпендикулярном оси прессования. Материалы, полученные по этой технологии, обладают повышенной термостойкостью [33], а стойкость к окислению и прочность повышаются при уменьшении толщины элементов стружки [26]. Такие высокопористые нитридкремниевые материалы из тонконарезанной стружки могут работать длительно на воздухе до температур как минимум 700–800 °С.

Очевидно, возможности метода консолидации предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера можно расширить, изменяя форму и размеры элементов. В частности, известно получение нитридкремниевых материалов, сформованного из волокон из шликера [34]. Опробовано также теплое формование пористых структур из предварительно изготовленных элементов в виде прямолинейных волокон [35]. Подобный материал интересен для применения в энергетических установках в качестве пористых перегородо-

Таблица 1. Плотность слоев заготовки, отформованной при $N_{\text{н}} \neq N_{\text{в}}$ и одинаковой температуре пуансонов

N	$N_{\text{н}}$	$N_{\text{в}}$	$\rho_{\text{н}}$, г/см ³	$\rho_{\text{в}}$, г/см ³
1	1	20	1,4	1,1
2	20	1	1,1	1,3

Таблица 2. Характеристика высокопористых материалов, полученных формованием элементов стружки из термопластичного шликера в режиме плоского фронта распространения тепла (см. рис. 6, в)

Номер материала	Содержание добавки Si_3N_4 в шихте, мас. %	Содержание связки в шликере, мас. %	Ширина стружки, мм	Давление грунта, г/см ²	Пористость, %	$\sigma_{\text{сж}}^*$, МПа
1	10	19	1,0	5,0	81	1,5
2	10	19	1,0	7,5	77	3,5
3	15	18	0,5	30	59	17,7/19,1
4	15	19	1,5	50	55	37,5/39,5
5	15	18	1,5	30	55	33,8/34,3
6	5	19	0,5	30	49	78,8/87,0
7	5	18	1,5	50	46	70,8/97,9
8	5	18	0,5	50	39	70/154

* В числителе — в направлении оси прессования, в знаменателе — в направлении, перпендикулярном оси прессования.

док для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, а также в качестве фильтра для очистки расплавов от шлаковых включений и оксидных пленок при литье. В настоящее время в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива используют высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, стенки которых зачастую имеют поры и другие дефекты несплошности, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен. Кроме того, существующие технологии получения ВПЯМ типа хромалей требуют использования дорогих мелкодисперсных порошков, высокой квалификации персонала и не обеспечивают требуемый уровень выхода годного.

Волокнистые структуры на основе РСНК представляют интерес для указанных областей применений по следующим причинам. РСНК получают из дешевого сырья. Азотирование волокнистых структур не требует длительных выдержек из за относительно малых сечений волокон. Получение изделий из РСНК не сопровождается усадкой в отличие от спекания ВПЯМ хромаль. Кроме того, материал волокон состоит из низкопористого РСНК (на уровне 25–30 %), что обеспечивает необходимую стойкость к окислению.

Известно, что обычный РСНК пористостью 25–30 % стоек к окислению до высоких температур (1200–1400 °С). Высокая стойкость к окислению низкопористого РСНК обусловлена тем, что реакция окисления идет с увеличением объема твердой фазы на 77 % и массы на 28,5 % и сопровождается изменением (снижением) пористости

[36]. При низких температурах (800–1100 °С) и сравнительно медленном окислении процесс идет по всей поверхности открытых пор [37]. При 1200 °С и выше скорость окисления лимитируется фильтрацией газа через поровые каналы; при этом происходят сужение и полное перекрытие поровых каналов, что затрудняет доступ кислорода внутрь образца и приводит к образованию сплошной защитной оксидной пленки. Благодаря быстрому образованию сплошной защитной пленки по абсолютной величине окисление при высоких температурах меньше, чем при низких. Так как зарастание тонких каналов происходит быстрее, то имеют преимущество тонкопористые материалы [37–40]. Для защиты от окисления РСНК при относительно низких температурах (800–1100 °С) в ряде работ рекомендуется также предварительная выдержка при более высоких температурах (1350–1450 °С) для образования защитной оксидной пленки (см., например, [41]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены существующие способы получения пористых и высокопористых материалов из нитрида кремния, в том числе метод, основанный на формовании пористых заготовок из предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера с тиксотропными реологическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования базовой части государственного задания № 11.8353.2017/БЧ.

Библиографический список

1. **Корниенко, П. А.** Прочностные и теплофизические свойства пористых материалов из нитрида кремния / П. А. Корниенко, В. Я. Науменко, В. А. Чехович [и др.] // Порошковая металлургия. — 1984. — № 11. — С. 64–70.
2. **Díaz, A.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / A. Díaz, S. Hampshire, J. F. Yang [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 3. — С. 698–706. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00132.x/pdf>
3. **Park, Y. J.** Characterization of Pore Structures for Porous Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitrides with Varied Pore-Former Content / Y. J. Park, I. H. Song, H. D. Kim [et al.] // J. Korean Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 45, № 11. — С. 675–680. — Url.: http://ocean.kisti.re.kr/download/volume/kcs/SRMHB8/2008/v45n11/SRMHB8_2008_v45n11_675.pdf
4. **Yue, J.** Porous Si₃N₄ fabricated by phase separation method using benzoic acid as pore-forming agent / J. Yue, B. Dong, H. Wang // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 7. — С. 1989–1991. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2011.04611.x/pdf>

5. **Topates, G.** Production and permeability of porous Si₃N₄ ceramics produced by starch addition / G. Topates, U. Petasch, J. Adler [et al.] // J. Asian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 1, № 3. — С. 257–261. — Url.: http://ac.els-cdn.com/S2187076413000389/1-s2.0-S2187076413000389-main.pdf?_tid=787246b0-8c68-11e6-9b56-00000aabb0f01&acdnat=1475829280_b729cf4f8213e4ee84081a4eb3255b05
6. **Alem, A.** Sintered reaction-bonded silicon nitride foams with a high level of interconnected porosity / A. Alem, R. A. L. Drew, M. D. Pugh // J. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 50, № 2. — С. 570–576. — Url.: <http://eds.b.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=f2a6e65d-1d53-4dc7-aabd-d7158d11b622%40sessionmgr101&vid=0&hid=126>
7. **Yu, J.** Study on particle-stabilized Si₃N₄ ceramic foams / J. Yu, J. Yang, H. Li [et al.] // Mater. Lett. — 2011. — Vol. 65, № 12. — С. 1801–1804.
8. **Yue, H.** Fabrication of Si₃N₄ reticulated porous ceramics reinforced by needle-like β-Si₃N₄ / H. Yue, X. Wang, J. Tian // Ceram. Intern. — 2014. — Vol. 40, № 6. — С. 8525–8532.
9. **Jiang, G. P.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / G. P. Jiang, J. F. Yang, J. Q. Gao // J.

- Ceram. Proc. Res. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128. — Url.: [http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.11_2010/JCPR11-1/28\[1\].126-128.pdf](http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.11_2010/JCPR11-1/28[1].126-128.pdf)
10. **Yu, J.** Gelcasting preparation of porous silicon nitride ceramics by adjusting the content of monomers / *J. Yu, H. Wang, J. Zhang* [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 53, № 3. — P. 515–523.
11. **Zou, C.** Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering / *C. Zou, C. Zhang, B. Li* [et al.] // *Materials & Design.* — 2013. — Vol. 44. — P. 114–118. — Url.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912005080>
12. **Xia, Y.** Microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared by freeze-casting / *Y. Xia, Y. P. Zeng, D. Jiang* // *Materials & Design.* — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103. — Url.: 0000aab0f6b&acdnat=1475830472_77421915c18181a28719a7c889d16f1c
13. **Zhang, R.** Microstructure, mechanical and dielectric properties of highly porous silicon nitride ceramics produced by a new water-based freeze casting / *R. Zhang, D. Fang, Y. Pei, L. Zhou* // *Ceram. Intern.* — 2012. — Vol. 38, № 5. — P. 4373–4377.
14. **Fukasawa, T.** Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process / *T. Fukasawa, Z. Y. Deng, M. Ando* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 9. — P. 2151–2155. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00426.x/pdf>
15. **Yang, J. F.** Synthesis of porous Si₃N₄ ceramics with rod-shaped pore structure / *J. F. Yang, G. J. Zhang, N. Kondo* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 4. — P. 1030–1032. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00199.x/pdf>
16. **Ding, S.** Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant / *S. Ding, Y. P. Zeng, D. Jiang* // *Mater. Lett.* — 2007. — Vol. 61, № 11. — P. 2277–2280.
17. **Cai, Y.** Properties of porous Si₃N₄ ceramic electromagnetic wave transparent materials prepared by technique combining freeze drying and oxidation sintering / *Y. Cai, X. Li, J. Dong* // *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.* — 2014. — Vol. 25, № 4. — P. 1949–1954. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10854-014-1827-0/fulltext.html>
18. **Yao, D.** Porous Si₃N₄ ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride / *D. Yao, Y. Xia, Y.-P. Zeng* [et al.] // *Ceram. Intern.* — 2011. — Vol. 37, № 8. — P. 3071–3076.
19. **Hu, H. L.** Synthesis of porous Si₃N₄/SiC ceramics with rapid nitridation of silicon / *H. L. Hu, Y. P. Zeng, K. H. Zuo* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35, № 14. — P. 3781–3787. — Url.: https://www.researchgate.net/profile/Hailong_Hu8/publication/280565269_Synthesis_of_porous_Si3N4SiC_ceramics_with_rapid_nitridation_of_silicon/links/55ba0dd908ae9289a091dc77.pdf
20. **Shan, S.-Y.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *S.-Y. Shan, J.-F. Yang, J.-Q. Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00444.x/pdf>
21. **Lu, Y.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Y. Lu, J. Yang, W. Lu* [et al.] // *Mater. and Manufacturing Processes.* — 2011. — Vol. 26. — P. 855–861.
22. **Zhao, X.** Properties and Processing of Porous Si₃N₄ ceramics / *X. Zhao, H. Wang, W. Shang* [et al.] // *Key Engin. Mater.* — 2014. — Vol. 602/603. — P. 375–379.
23. **Yang, H.** A novel silica aerogel/porous Si₃N₄ composite prepared by freeze casting and sol-gel impregnation with high-performance thermal insulation and wave-transparent / *H. Yang, F. Ye, Q. Liu* [et al.] // *Mater. Lett.* — 2015. — Vol. 138. — P. 135–138.
24. **Wang, C.** Fabrication of dense β-Si₃N₄-based ceramic coating on porous Si₃N₄ ceramic / *C. Wang, H. Wang, X. Fan* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35, № 6. — P. 1743–1750.
25. **Zhang, R.** Effect of pre-oxidation on the microstructure, mechanical and dielectric properties of highly porous silicon nitride ceramics / *R. Zhang, D. Fang, X. Chen, Y. Pei* // *Ceram. Intern.* — 2012. — Vol. 39, № 7. — P. 6021–6026.
26. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитрид-кремниевых материалов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Огнеупоры.* — 1988. — № 7. — С. 20–23.
- Antsiferov, V. N.** Properties of porous silicon-nitride materials / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Refractories.* — 1989. — Vol. 29, № 7/8. — P. 410–415. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01297628>
27. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридикремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Порошковая металлургия.* — 1991. — № 8. — С. 44–48.
- Antsiferov, V. N.** Features of preparing porous silicon nitride materials from thin-walled elements / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 1991. — Vol. 30, № 8. — P. 660–663. DOI: 10.1007/BF01172043. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01172043?LI=true>
28. **Анциферов, В. Н.** Прессование элементов из шликера для получения высокопористого РСНК / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. А. Шацов* // *Огнеупоры.* — 1992. — № 1. — С. 13–15.
- Antsiferov, V. N.** Pressing components from slip to obtain highly porous reaction-sintered silicon nitride (RSSN) / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev, A. A. Shatsov* // *Refractories.* — 1992. — Vol. 33, № 1/2. — P. 23–28. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01282078?LI=true>
29. **Анциферов, В. Н.** Консолидация шликерных тонкостенных элементов на основе тиксотропных дисперсных систем для получения высокопористого РСНК / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 8. — С. 39–43.
- Antsiferov, V. N.** Consolidation of slip thin-walled elements based on thixotropic dispersed systems for preparing highly porous RSSN / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 413–417. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9857-6>
30. **Гилев, В. Г.** Получение полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки из тиксотропного термопластичного шликера / *В. Г. Гилев* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 10. — С. 44–49.
- Gilev, V. G.** Making Hollow Cylindrical Products of High-Porosity Silicon Nitride by the Centrifugal Forming of Granules of a Thixotropic Thermoplastic Slip / *V. G.*

Gilev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 538–543. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-016-9883-z>

31. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сиаонов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин, Р. М. Якушев // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 11. — С. 8–13.

Antsiferov, V. N. Special features of manufacturing highly porous materials from silicon nitride, silicon oxynitride, and sialons / V. N. Antsiferov, V. G. Gilev, A. G. Lanin, R. M. Yakushev // Refractories and Industrial Ceramics. — 1996. — Vol. 37, № 11/12. — P. 382–386. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02238703>

32. **Гилев, В. Г.** Высокоскоростное разрушение слоистых преград на основе композиционных материалов $Al-Si_3N_4$ / В. Г. Гилев // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2003. — № 5. — С. 21–26.

Gilev, V. G. Rapid fracture of layered shields based on $Al-Si_3N_4$ composite material / V. G. Gilev // Metal Science and Heat Treatment. — 2003. — Vol. 45, № 5/6. — P. 177–182. DOI: 10.1023/A:1025943319300. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1025943319300>

33. **Antsiferov, V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin [et al.] // Ceram. Intern. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.

34. **Гилев, В. Г.** Получение проницаемых волокнистых материалов из нитрида кремния / В. Г. Гилев, Л. М. Гревнов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 24–26.

Gilev, V. G. Production of Permeable Fibrous Materials Composed of Silicon Nitride / V. G. Gilev, L. M. Grevnov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 254–256. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9824-2>

35. **Гилев, В. Г.** Получение проницаемых материалов из нитрида кремния консолидацией волокон из термопластичного шликера / В. Г. Гилев, И. Б. Пуртов //

Сборник тезисов докладов V международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». 19–23 сентября 2016 г., Пермь. Издание института технической химии УрО РАН, 2016. — С. 15.

36. **Гузман, И. Я.** Реакционное спекание в технологии керамики и огнеупоров / И. Я. Гузман // Стекло и керамика. — 1985. — № 6. — С. 16–18.

37. **Porz, F.** Oxidation mechanism of porous silicon nitride / F. Porz, F. Thümmel // J. Mater. Sci. — 1984. — Vol. 19, № 4. — P. 1283–1295. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01120040>

38. **Grathwohl, G.** Interaction between creep, oxidation and microporosity in reaction-bonded silicon nitride / G. Grathwohl, F. Thümmel // Ceram. Intern. — 1980. — Vol. 6, № 2. — P. 43–50. Url.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/039055198090040X>

39. **Haggerty, J. S.** High strength, oxidation resistant reaction bonded silicon nitride from laser-synthesized silicon powder / J. S. Haggerty [et al.] // Ceramic Materials and Components for Engines. — Frankfurt : DKG Verlag, 1986. — С. 147–154.

40. **Ziegler, G.** Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride / G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting // J. Mater. Sci. — 1987. — Vol. 22, № 9. — P. 3041–3086. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01161167>

41. **Siebels I. E.** Oxidation and strength of silicon nitride and silicon carbide / I. E. Siebels // Ceram. High Performance Appl. 3 Reliab. Proc. 6th Army Mater. Technol. Conf. Orcas. Island. wach., 10–13 July, 1979, New York ; London, 1983. — P. 793–804. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-3965-6_40#page-1 ■

Получено 07.10.16
© В. Г. Гилёв, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили

И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>
<http://unitecr2017.org>

Ли Мейтин¹, Ло Сюйдун^{1,2} (✉), Чжан Гуадун¹, Се Чжипэн²,
Чжао Линь³, Цзинь Хуэй-Ган¹

¹ Ляонинский технологический университет, факультет высокотемпературных материалов и магнезиальных ресурсов, г. Аньшань, Китай

² Университет Цинхуа, факультет материаловедения и инженерии, г. Пекин, Китай

³ Керамический институт Цзиндэчжэнь, факультет материаловедения и инженерии, г. Цзиндэчжэнь, Китай

УДК 666.762.32-127:666.368].001.5(510)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВСПЕНИВАЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Изготовлен пористый магнезиальный материал шликерным литьем из хвостов флотационного обогащения магнезита, плавленного оксида магния с добавками гексаметафосфата натрия, цитрата натрия и порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Суспензию готовили с применением вспенивающего вещества — сульфата додецила натрия (sodium dodecyl sulfate — SDS) и декстрина, стабилизирующего пену. После отвердевания материал был высушен и спечен. Изучено влияние вспенивающего вещества на свойства суспензии, физические свойства и микроструктуру образцов после спекания. Результаты показали, что исследованная суспензия является псевдопластической жидкостью. По мере роста содержания вспенивающего вещества открытая пористость спеченных образцов увеличивается, а теплопроводность уменьшается. Количество агломератов снижается, причем они уменьшаются в размерах. Размер пор увеличивается, а гранулометрический состав и распределение пор по размерам становятся более равномерными.

Ключевые слова: хвосты флотационного обогащения магнезита, пористые магнезиальные материалы, суспензия, вспенивающее вещество, псевдопластическая жидкость.

Благодаря микропористой структуре, высокой пористости, низкой кажущейся плотности, проницаемости для газообразных и жидких веществ пористые материалы широко используются в качестве теплоизоляции, носителей катализатора, в биомедицине [1]. Легковесные теплоизоляционные материалы состоят в основном из кремния, шамота, боксита, корунда и муллита [2]. Магнезиальный материал широко используют в футеровке высокотемпературных печей [3], так как он обладает высокой огнеупорностью, низкой теплопроводностью, теплоизоляционными свойствами, повышенной устойчивостью к коррозионному воздействию щелочных газов на футеровку печей. Однако магнезит принадлежит к невозобновляемым ресурсам, добыча его ведет к истощению имеющихся запасов. В этой связи большие перспективы в качестве сырья для производства разных видов продукции имеют хвосты флотационного обогащения магнезита.

Пористые материалы изготавливают по различным технологиям: методом формирования

пор с помощью специального агента [4, 5], методом органического вспенивания [6, 7], золь-гель процессом [8], процессом гель-литья [9] и т. д. В настоящее время пористые теплоизоляционные материалы, применяемые в высокотемпературных тепловых агрегатах, производятся главным образом методом формования [10]. Преимущества этого метода понятны при рассмотрении размера пор с точки зрения закрытой пористости и низкой теплопроводности [11]. Самое главное в изготовлении магнезиального пористого материала методом вспенивания заключается в теоретическом понимании механизма вспенивания при использовании вспенивающего вещества и в определении его необходимого количества. Авторы настоящей статьи исследовали влияние добавки вспенивающего вещества на свойства суспензии, микроструктуру и стойкость образцов после спекания. Предложен улучшенный способ введения добавки сульфата додецила натрия (SDS) в смеси с декстрином в качестве вспенивающего вещества в состав образцов из хвостов флотационного обогащения магнезита и плавленного MgO .



Ло Сюйдун
E-mail: luoxudongs@aliyun.com

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьевые материалы

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 1. Материал хвостов флотаци-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

Материал	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Δm _{прк}
Хвосты флотационного обогащения магнезита	5,52	0,95	44,40	0,32	0,23	48,25
Порошок плавленного магнезита	0,70	1,40	97,05	0,80	–	0,30

онного обогащения магнезита был взят в полевых условиях. Удельная поверхность частиц материала 1,25 м²/г, средний размер зерен 16,75 мкм. Вспенивающее вещество было изготовлено путем вспенивания SDS C₁₂H₂₅SO₃Na (97 %) и декстрина (C₆H₁₀O₅)_n·H₂O. Гексаметафосфат натрия (NaPO₃)₆ (68 %) использовали в качестве вещества для снижения количества необходимой воды, цитрат натрия C₆H₅Na₃O₇·2H₂O (99 %) — в качестве дисперсанта, порошок α-Al₂O₃ — в качестве добавки.

Подготовка магнезиального материала

Составы материала (1#–5#) для проведения эксперимента представлены в табл. 2. Вспенивающий раствор был изготовлен путем смешивания SDS, декстрина и определенного количества дистиллированной воды в лабораторном стакане. Затем к вспенивающему раствору были добавлены гексаметафосфат натрия, цитрат натрия и порошок α-Al₂O₃; все перемешивали в течение 10 мин. Далее полученный раствор был перемешан с хвостами флотационного обогащения магнезита и плавленным MgO в лабораторной мешалке SJ-15 (1200 об/мин) в течение 20 мин; после этого процесс подготовки суспензии был завершен. Далее суспензия была немедленно разлита в формы размерами 150×150×150 мм. Материал отвердевал в формах в течение 48 ч при 60 °С. Затем образцы, извлеченные из форм, сушили при 110 °С в течение 48 ч. Пористый магнезиальный материал был изготовлен термообработкой в течение 6 ч при 1300 °С (процесс требовал медленного нагрева в диапазонах 500–600 и 800–900 °С).

Таблица 2. Составы образцов для проведения эксперимента, мас. %

Материал	1#	2#	3#	4#	5#
Хвосты флотационного обогащения магнезита	44	44	44	44	44
Порошок плавленного магнезита	22	22	22	22	22
α-Al ₂ O ₃ (порошок)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Вспенивающее вещество*	0	1	2	4	8
Цитрат натрия	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Дистиллированная вода	25	25	25	25	25
Гексаметафосфат натрия	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

* Состоит из 50 мас. % SDS и 50 мас. % декстрина.

Методики

Термообработку хвостов флотационного обогащения магнезита производили с применением прибора «LabsysEvo STA» (от 25 до 1450 °С при скорости нагрева 5 °С/мин). Вязкость суспензий пяти составов измеряли с помощью вращающегося вискозиметра марки NXS-11B. Стабильность и текучесть суспензии исследовали с помощью ζ-потенциального прибора (HYL-1080) для обнаружения потенциальной разницы между дисперсионной фазой суспензии и стабильным текучим слоем. Пористость и плотность образцов оценивали обычным методом, теплопроводность — с помощью анализатора термической константы с горячим диском («Hot-Disk thermal constant analyzer»). Макропористую структуру образцов после спекания исследовали с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа марки «Zeiss Σ IGMA» фирмы «Цейс», Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ хвостов флотационного обогащения магнезита

На основании данных по химическому составу хвостов (см. табл. 1) можно отметить, что в них содержится большое количество летучих веществ, которые могут образовывать множество структурных пор. Следовательно, необходимо провести всесторонний термический анализ хвостов, чтобы составить предварительное представление о системе нагрева пористого материала из спеченного MgO. На рис. 1 показаны графики теплового потока и потерь массы хвостов флотационного обогащения магнезита. При 500 °С наблюдается эндотермический пик. Кривая потерь массы указывает на высокую степень потери массы. При повышении температуры до 600 °С кривая потерь массы становится плоской — температура разложения карбоната магния, содержащегося в хвостах, находится в пределах 500–600 °С, что соответствует тен-

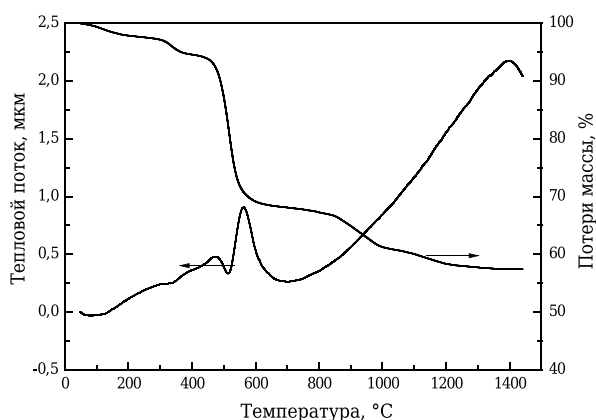


Рис. 1. Тепловой поток и кривые потерь массы хвостов флотационного обогащения магнезита

денции теплового потока и кривых потери массы. На этой стадии карбонат магния достигает реакции разложения и выделяет некоторое количество диоксида углерода. Кроме того, в диапазоне от 800 до 900 °С кривая потерь массы демонстрирует некоторый уклон вниз — происходит разложение доломита, содержащегося в хвостах. Известно, что разложение карбоната кальция происходит при температуре примерно 850 °С. Судя по результатам термического анализа, магниезальный пористый материал необходимо нагревать медленно в диапазонах от 500 до 600 и от 800 до 900 °С.

Влияние добавки вспенивающего вещества на свойства суспензии

Влияние вспенивающего вещества на вязкость суспензии при разной частоте вращения мешалки вискозиметра показано на рис. 2. Суспензия является системой, центрированной на пузырьках и поглощенных твердых частицах. SDS вводили в суспензию в качестве анионного поверхностно-активного вещества, благодаря чему можно значительно снизить поверх-

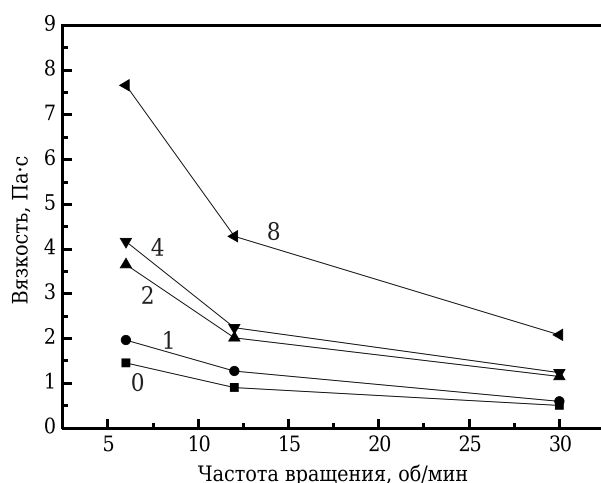


Рис. 2. Вязкость суспензии в зависимости от частоты вращения вискозиметра; цифры на кривых — содержание вспенивающего вещества, мас. %

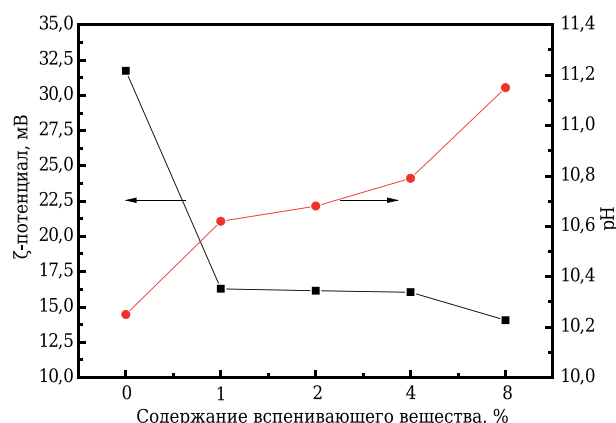


Рис. 3. Влияние концентрации вспенивающего вещества на ζ-потенциал и pH суспензии

ностное натяжение раствора. Стабильность пузырьков была улучшена за счет воздействия газовой диффузии на поверхности. Кроме того, SDS абсорбировал электрический двойной слой на поверхности жидкой пленки и формировал пузырьки, благодаря чему увеличилась их удельная поверхность и улучшилась вязкость суспензии. В некотором диапазоне увеличение концентрации SDS ведет к ускорению поглощения молекулярного SDS на поверхности газ – жидкость, в результате чего снижается поверхностное натяжение и усиливается воздействие вспенивания. При росте количества вспенивающего вещества от 4 до 8 мас. % вязкость суспензии возрастает очень значительно. Количество молекул SDS, поглощенных на поверхности жидкой пленки, достигает насыщения, и поэтому поверхностное натяжение раствора больше не снижается. Присутствие излишка SDS ведет к увеличению вязкости суспензии и уменьшает ее текучесть. Вспенивающий эффект снижается, и стабильность пены заметно ухудшается.

Поскольку наблюдается тенденция снижения вязкости при увеличении частоты вращения мешалки вискозиметра, можно отметить, что суспензия является псевдопластической жидкостью [12]. Определенная степень псевдопластичности способствует получению низкой вязкости вспенивающего вещества при воздействии поперечных сил и замедляет разрыв пленки из пузырьков. Таким образом можно улучшить стабильность пены. Кроме того, наличие поперечных сил может привести к разрушению сетевой структуры системы суспензии и к снижению вязкости [13]. Результаты анализа механизма действия декстрина показали, что декстрин способен быстро растворяться в водных растворах. Текущий макромолекулярный декстрин генерирует в водном растворе внутреннее трение большого размера, в результате чего возрастает вязкость. Между тем водородная связь между молекулами декстрина рвется по мере повышения температуры. Вязкость суспензии возрастает, а скорость рассасывания пленки снижается. Из анализа взаимосвязи вязкости суспензии с добавкой вспенивающего вещества видно, что большое количество вспенивающего вещества и низкая частота вращения мешалки вискозиметра благоприятны для стабилизации пены. Но излишне большой показатель вязкости неблагоприятен для шликерного литья.

На рис. 3 показана взаимосвязь между ζ-потенциалом и pH суспензии. Видно, что ζ-потенциал суспензии снижается, а pH возрастает при увеличении количества вспенивающего вещества. Можно предположить, что концентрация анионного поверхностно-активного вещества возрастает по мере увеличения содержания вспенивающего вещества. Поверхностное натяжение раствора уменьшается,

вязкость суспензии увеличивается, а электростатическое отталкивание зерен друг от друга и ζ -потенциал в двойном электрическом слое снижаются. Между тем SDS ионизирует Na^+ и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$ в водном растворе, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$ соединяется со свободным протоном, в результате чего возрастает концентрация OH^- . Увеличение концентрации электролита в суспензии ведет к сжатию двойного электрического слоя и снижению ζ -потенциала. Вязкость снижается по мере уменьшения электростатического отталкивания, поэтому стабильность пузырьков снижается. Более того, при введении добавки вспенивающего вещества в количестве 8 мас. % значительно уменьшается ζ -потенциал, что приводит к нестабильному вспениванию.

Влияние вспенивающего вещества на свойства и микроструктуру спеченных образцов

Из рис. 4 видно, что кажущаяся плотность образцов после спекания уменьшается по мере роста количества вспенивающего вещества; для пористости наблюдается обратная тенденция. Обнаружено, что количество пузырьков в суспензии растет по мере роста содержания добавки SDS, а пористость увеличивается по мере повышения количества пор при высоких температурах. Одновременно декстрин стабилизирует пузырьки в суспензии, благодаря чему в ходе процесса спекания в структуре материала поры образуются равномерно. При содержании вспенивающего вещества 1 мас. % пористость спеченных образцов составляла 62,89 %, а при увеличении его содержания до 2 мас. % пористость возросла значительно — до 68,97 %. Это можно объяснить тем, что пузырек является полидисперсной метаустойчивой структурой, которую легко разрушить. Скорость рассасывания жидкой пленки пены снижается в результате увеличения вязкости. Продление стабильности пены способствует росту срока ее существования. Текучесть полидисперсной метаустойчивой суспензии быстро снижается. И наоборот: по мере дальнейшего увеличения количества вспенивающего вещества стабилизирующее действие декстрина снижается, что приводит к уменьшению стабильности пены. То есть противовспенивающее действие более выражено, чем вспенивающее, а пористость спеченных образцов медленно увеличивается по мере роста количества добавки вспенивающего вещества.

При работе с магниезиальным пористым материалом особенно важными процессами являются срок схватывания и сушка, а обжиг дает гарантию приобретения этим материалом таких свойств, как прочность.

Возникновение прямых связей между зернами было завершено путем высокотемпературного спекания. Разложение хвостов флотационного обогащения магнезита обеспечило возникновение каркаса, образовавшегося после разложе-

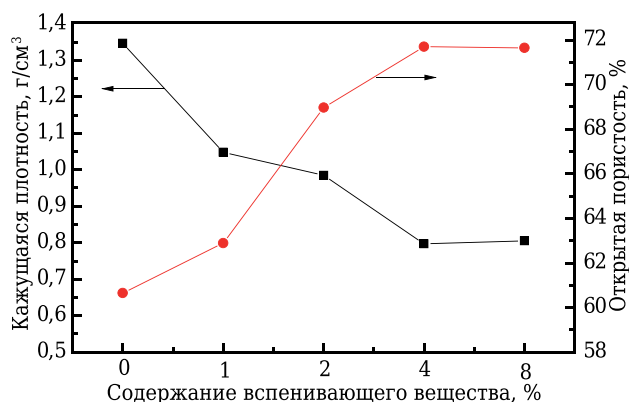


Рис. 4. Влияние концентрации вспенивающего вещества на кажущуюся плотность и открытую пористость магниезиального материала

ния активного MgO в сочетании с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что привело к объемному расширению при реакции *in situ* и, в свою очередь, создало условия для получения пористого магниезиального материала [14]. Кроме того, потери при прокаливании и разложение вспенивающего вещества и дисперсанта привели к возникновению некоторого количества пор, а добавка для снижения потребности в воде способствовала спеканию в процессе изготовления пористого магниезиального материала. Пористые материалы можно классифицировать как двухфазные системы, состоящие из твердого «скелета» и воздуха.

Теплопроводность материала можно использовать для описания процесса теплопереноса в двух системах [15]. На основании теории теплопереноса известно, что теплопроводность тесно связана с пористостью и пористой структурой в системе из периклазового твердого «скелета» и воздуха. По результатам исследований разных авторов можно утверждать, что пористые материалы являются материалами с «внутренними дырками» [11]. Взаимосвязь между теплопроводностью и пористостью спеченных образцов представлена в табл. 3. Пористость некоторым образом влияет на теплопроводность. Внутри пор находится большое количество воздуха, а теплопроводность воздуха намного ниже теплопроводности твердого вещества. Когда содержание воздуха в материале увеличено, конвективная теплопередача между газообразными фазами интенсифи-

Таблица 3. Свойства спеченных образцов с различным содержанием добавки вспенивающего вещества

Показатели	Образец с содержанием добавки, мас. %				
	без добавки	1	2	4	8
Открытая пористость, %	60,65	62,89	68,97	71,71	71,65
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,318	0,310	0,246	0,174	0,178

цируется. В общем, теплопередача в пористых материалах в основном базируется на теплопроводности. Конвекционная теплопередача в газообразной фазе почти совсем не влияет на теплопроводность материалов [16, 17]. Следовательно, по мере увеличения содержания вспенивающего вещества открытая пористость спеченных образцов повышается, а теплопроводность снижается. При содержании вспенивающего вещества 4 мас. % теплопроводность образцов мала и составляет всего лишь 0,174 Вт/(м·К).

На рис. 5 показано сечение поверхности излома образцов разных составов. В микроструктуре среза образца состава 1# наблюдается некоторое количество локальных агломератов. Количество локальных агломератов снижается, их размеры уменьшаются, а пористость увеличивается по мере роста содержания вспенивающего вещества. При его содержании 4 мас. % образцы приобретают однородность и относительно хорошую степень дисперсности. Видны вкрапления пор на фоне периклазовой фазы. Это указывает на то, что мелкие пузырьки сформировались вокруг частиц, имеющих в суспензии, при добавлении вспенивающего вещества. Расстояние между частицами увеличилось, а площадь соприкосновения уменьшилась. Видно, что размеры пор в изломе уменьшаются по мере роста количества вспенивающего вещества. В результате образования излома на внутренних стенках больших пор образуются маленькие округлые поры. Образование крупных пор связано главным образом с добавкой вспенивающего вещества, а маленькие поры — результат выгорания органических соединений и скопления частиц. При «схватывании» суспензии, ее высушивании и обжиге исходная структура частиц сохраняется. Согласно урав-

нению Лапласа давление пузырьков в суспензии

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{R},$$

где ΔP — дополнительное давление, возникающее в результате поверхностного натяжения; P_1 и P_2 — соответственно внутреннее и внешнее давление в пузырьке; γ — поверхностное натяжение; R — радиус пузырька.

Таким образом, поверхностное натяжение в растворе снижается по мере роста количества вспенивающего вещества. Уменьшается также дополнительное давление, генерируемое поверхностным натяжением на искривленной поверхности. Внутреннее давление оказывается выше, чем сумма ΔP и давления окружающей среды. Жидкая пленка расширяется, и радиус пузырька увеличивается. Размер пор после обжига при высокой температуре повышается по мере роста количества вспенивающего вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вспенивания с применением вспенивающего вещества был изготовлен магнетиальный пористый материал, содержащий SDS в смеси с декстрином. Материал обладает высокой пористостью (62,89–71,71 %), низкой теплопроводностью (0,174–0,310 Вт/(м·К)) и равномерным распределением пор по размерам. Изготовленная суспензия относится к псевдопластическим жидкостям. Сформованные образцы необходимо медленно нагревать в диапазонах от 500 до 600 и от 800 до 900 °С. Поверхностное натяжение в растворе снижается по мере увеличения количества вспенивающего вещества. Уменьшается также и ζ -потенциал, а вязкость возрастает. Открытая пористость спеченных образцов увеличивает-

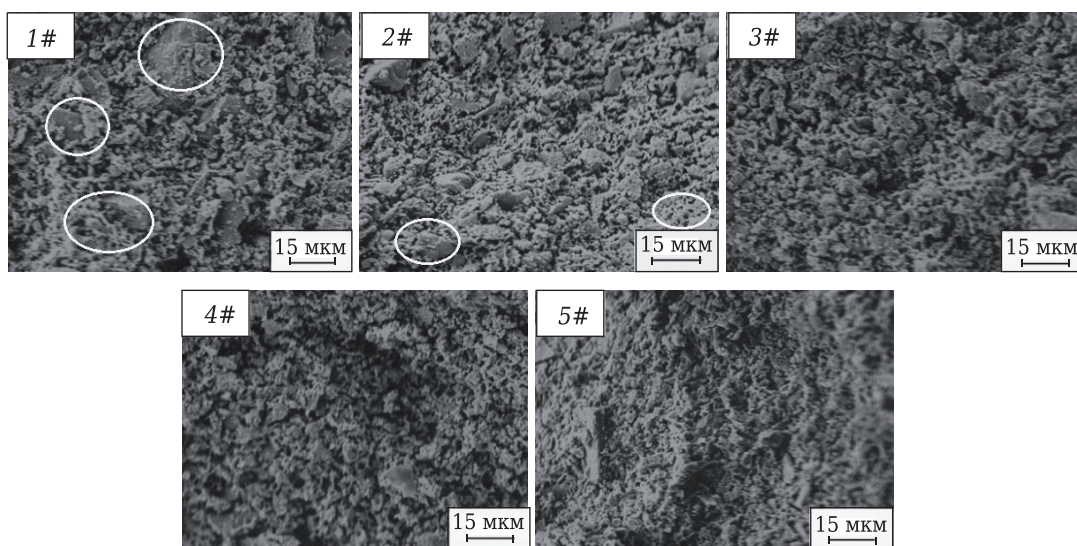


Рис. 5. Микроструктура образцов составов 1#–5# (см. табл. 2) после спекания

ется, а теплопроводность снижается по мере роста содержания вспенивающего вещества. Количество локальных агломератов уменьшается, их размеры также снижаются. Размер пор увеличивается, причем поры равномерно распределяются вокруг зерен периклаза. Кроме того, излишнее содержание вспенивающего вещества приводит к быстрому снижению вязкости, заметному уменьшению вспенивающего

действия и стабильности суспензии, а также к снижению пористости и размеров пор. С учетом сказанного можно сделать вывод, что оптимальное количество вспенивающего вещества составляет 4 мас. %.

Проведение исследования финансировалось Национальным фондом науки Китая (№ 51402143).

Библиографический список

1. **Corbin, S. F.** Engineered porosity via tape casting, lamination and the percolation of pyrolyzable / S. F. Corbin, P. S. Apté // J. Amer. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82. — P. 693.
2. **Tang, F. Q.** Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity / F. Q. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 341.
3. **Capek, J.** Effect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy / J. Capek, D. Vojtěch // Mater. Sci. Eng. C. — 2014. — Vol. 35. — P. 21.
4. **Eva, G.** Porous alumina ceramics prepared with wheat flour / G. Eva, P. Will, Z. Zuzana [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2871.
5. **Yang, G. C. C.** Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramics membrane substrates / G. C. C. Yang, C. M. Tsai // Desalination. — 2008. — Vol. 233. — P. 129.
6. **Mao, X.** Porous ceramics with Tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation / X. Mao, S. Wang, S. Shimai // Ceram. Intern. — 2008. — Vol. 134. — P. 107.
7. **Wang, X.** Effects of surfactants on the microstructure of porous ceramic scaffolds fabricated by foaming for bone tissue engineering / X. Wang, J. M. Ruan, Q. Y. Chen // Mater. Res. Bull. — 2009. — Vol. 44. — P. 1275.
8. **Marek, P.** Gelcasting of alumina foams using agarose solutions / P. Marek // Ceram. Intern. — 2008. — Vol. 34. — P. 661.
9. **Liu, X. L.** Study on the preparation and properties porous Al_2O_3 ceramics by gelcasting / X. L. Liu, H. F. Yin, Y. Ren [et al.] // Bull. Chinese Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 27. — P. 1162 (in Chinese).
10. **Rodriguez, R.** Synthesis and characterization of HAp-based porous material / R. Rodriguez, M. Estevez, S. Vargas [et al.] // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63. — P. 1558.
11. **Qu, W. M.** Synthesis and application of foaming agent for light-weight insulating materials / W. M. Qu, S. J. Li, C. Z. Yang [et al.] // Refractories. — 2011. — Vol. 45. — P. 443 (in Chinese).
12. **Gong, L. L.** Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation / L. L. Gong, Y. Wang, X. Cheng // Porous Mater. — 2014. — Vol. 21. — P. 15.
13. **Lu, C. L.** Shear thinning behavior of fume silica suspensions / C. L. Lu, W. K. Peng, W. J. Yuan [et al.] // J. Chin. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 42. — P. 296.
14. **Park, H. C.** Grain growth in sintered $MgAl_2O_4$ spinel / H. C. Park, Y. B. Lee, K. D. Oh [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. — 1997. — Vol. 16. — P. 1841.
15. **Nait-Ali, B.** Thermal conductivity of highly porous zirconia / B. Nait-Ali, K. Haberk, H. Vesteghem [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26. — P. 3567.
16. **Zivcova, Z.** Thermal conductivity of porous materials alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent / Z. Zivcova, E. Gregorová, W. Pabst [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 347.
17. **Wei, G. S.** Thermal Conductivity of Xonotlite insulation materials / G. S. Wei, X. X. Zhang, F. Yu // Intern. J. Thermophysics. — 2007. — Vol. 28. — P. 1718. ■

Получено 13.03.16

© Ли Мейтин, Ло Сюйдун, Чжан Гуадун, Се Чжипэн, Чжао Линь, Цзинь Хуэй-Ган, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology
including GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION MEETING (GOMD 2017)

ceramics.org/meetings/pacrim12

May 21 – 26, 2017 | Hilton Waikoloa Village | Waikoloa, Hawaii, USA

РАСТРИМ 12 — 12-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА
21–26 мая 2017 г. г. Вайколоа, США (Гавай)

А. Мокчаро¹ (✉), М. Б. Ломбарди^{1,2}, А. Н. Шан^{1,2}

¹ Центр технологии минеральных ресурсов и керамики CETMIC, г. Ла-Плата, Аргентина

² Национальный университет де ла Плата, отделение химии, факультет точных наук, г. Ла-Плата, Аргентина

УДК 666.762.16-127:666.368].001.5(82)

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, ИЗГОТОВЛЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

Пористые керамические материалы обладают высокими проницаемостью, удельной поверхностью, термостойкостью, поэтому их с успехом можно применять в производстве фильтров, мембран, в качестве подложек для каталитических реакций и т. д. Один из способов получения высокой пористости материала — добавка порообразующих веществ. Пористость (открытая и закрытая), распределение пор по размерам, их размер и форма зависят от природы, количества и морфологии порообразующего вещества. В настоящей статье освещено влияние трех разных типов добавок угля на пористость керамики, изготовленной из глины и прекурсора химической связки. Углеродистые материалы были исследованы на рентгеновском дифрактометре. Характеристики керамических материалов были изучены с применением ртутного порозиметра, метода Архимеда, растрового электронного и оптического микроскопа, микрокомпьютерной томографии.

Ключевые слова: керамические материалы, пористая структура, порообразующие добавки, уголь.

ВВЕДЕНИЕ

Пористая керамика широко используется в высокотемпературных процессах благодаря низкой теплопроводности, высокой проницаемости, низкой плотности, высокой удельной поверхности и т. д. Некоторые области ее применения: фильтры для расплавленного металла, для отработанных газов двигателей, мембраны, подложки для каталитических реакций, термоизоляция и т. д. [1, 2]. Существует несколько способов создания пористой структуры с помощью различных материалов и процессов [3–5]. Наиболее часто прибегают к введению в состав материала порообразующих добавок, таких как крахмал, графит и другие органические соединения, которые разлагаются и оставляют пустоты в матрице после термообработки. Величина пористости (открытой или закрытой), распределение пор по размерам, размер и форма пор зависят от природы, количества и морфологии порообразующей добавки. В настоящей работе изучено влияние на пористую структуру керамики, изготовленной из смеси глины и прекурсора химической связки, трех различных типов угля (древесный уголь, ламповая сажа и уголь из нефтяных остатков).

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление пористых керамических материалов

Пористые материалы были изготовлены из глины марки Tincar super, прекурсора химической связки

и трех различных источников углерода: древесного угля, ламповой сажи и угля из нефтяных остатков. Источники углерода были измельчены до частиц размерами 76–106 мкм, за исключением ламповой сажи, которая сама по себе является тонкодисперсным материалом. Были изготовлены бруски в форме призм путем одноосного прессования под давлением 40 МПа. Смесь из глины, 25 % различных видов углерода и 10 % прекурсора химической связки (ее содержание зависит от количества глины) была спрессована, а затем подвергнута термообработке до 1550 °С в электропечи в воздушной атмосфере при скорости нагрева 5 °С/мин с выдержкой при этой температуре 2 ч.

Анализ углеродистого сырья и глины

Углеродсодержащие материалы исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «Philips PW-3710» с Cu K_α-излучением ($\lambda = 0,154$ нм) при 40 кВ и 20 мА. Образцы испытывали после предварительной сушки при 110 °С в течение 24 ч. На рис. 1 показана рентгенограмма углеродистого сырья. Широкие пики указывают на низкую кристалличность углей. У древесного угля имеются также четко выраженные фазы, соответствующие кальцию и карбонату магния. Наиболее кристаллическая структура обнаруживается у угля из нефтяных остатков. Потери при прокаливании при 1000 °С угля из нефтяных остатков и ламповой сажи составляют 100 %, в то время как у древесного угля этот показатель равен 98,56 %. Методом рентгеновской дифракции был проанализирован также пепел, причем выделяли по отдельности CaO и MgO и сравнивали полученные результаты с результатами исследования всего образца целиком.



А. Мокчаро

E-mail: anamocciaro@cetmic.unlp.edu.ar

Химический состав глины, %: SiO_2 65,70, Al_2O_3 21,10, Na_2O 0,07, K_2O 0,68, CaO 0,26, Fe_2O_3 0,85, MgO 0,22, TiO_2 0,43, остальное — 2,92, $\Delta m_{\text{прк}}$ 7,77. Рентгенограмма глины показана на рис. 2. Можно утверждать, что глина марки Tincar super является каолиновой глиной со значительным содержанием кварца. Такой тип глин при обжиге выше 1400°C превращается в муллит и кристобалит, которые являются главными кристаллическими фазами.

Методики исследования пористой керамики

Насыпную плотность и открытую пористость обожженных образцов определяли методом Архимеда в воде (по IRAM 12510). Истинную плотность керамики из смеси глины и прекурсора химической связки без добавки углерода измеряли с помощью пикнометра в керосине (по IRAM 12517) и по смеси фаз с определением содержания каждой из них методом Ритвельда. Этот метод позволяет оценивать количество кристаллической и некристаллической фаз в образце по рентгенограмме. Для определения истинной плотности образцы были измельчены в мельнице «Herzog» до размера частиц менее 44 мкм. По истинной плотности и открытой пористости рассчитывали закрытую пористость материала и общую пористость, которую сравнивали с общей пористостью, полученной с помощью рентгеновской микротомографии на микротомографе «Bruker SkyScan 1173» с разрешением 3 мкм.

Распределение открытых пор по размерам было определено ртутным методом на порозиметре PASCAL 440 и 140 фирмы «Thermo Fisher Scientific». Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе, оборудованном «JCM-6000 NeoScope», на рентгеновском микротомографе «Bruker SkyScan 1173» и с помощью оптического микроскопа «Olympus BX60». Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на универсальном приборе JJK, Lemes T22K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы керамических материалов показаны на рис. 3. Основными кристаллическими фазами материалов являются муллит и кристобалит. Показатели кажущейся плотности и кажущейся плотности в воде (плотность твердого вещества, включая закрытые поры) керамики приведены в табл. 1. Различий в плотности керамики с добавками разных видов углерода не наблюдалось.

Фазы, имеющиеся в керамическом материале без добавки углерода, определены методом Ритвельда: 35 % кристобалита, 24 % муллита и 41 % аморфной фазы. По этим величинам и по показателям теоретической плотности каждой фазы (имеющимся в литературе [6–8]) рассчитана теоретическая плотность материала $\delta_{\text{тб}}$; она оказалась равной $2,46 \text{ г/см}^3$. Истинная плотность материала без добавки углерода была определена

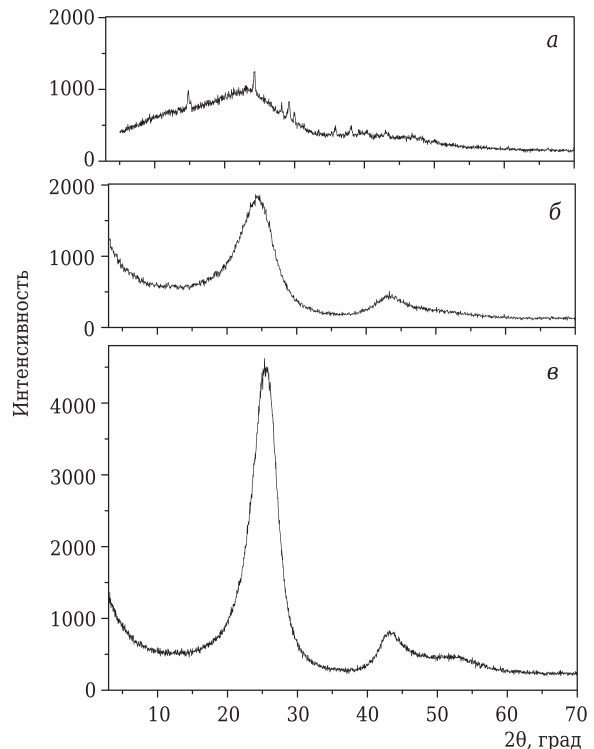


Рис. 1. Рентгенограммы углеродистого сырья: а — древесный уголь; б — ламповая сажа; в — уголь из нефтяных остатков

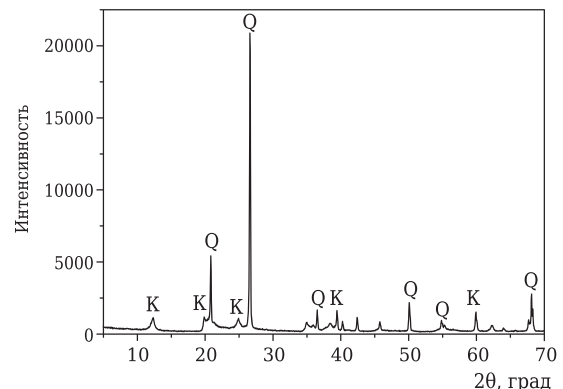


Рис. 2. Рентгенограмма глины марки Tincar super: Q — кварц; K — каолинит

с помощью пикнометра (δ_{pic}) и оказалась равной $2,40 \text{ г/см}^3$. По этим показателям плотности рассчитана закрытая пористость P_i материала с порообразующими добавками.

В табл. 2 приведены открытая пористость (определена методом Архимеда), закрытая пористость, рассчитанная по истинной плотности (см. выше), и общая пористость (получена по рентгеновской микротомографии), а также предел прочности при трехточечном изгибе. Общая пористость материала с добавкой ламповой сажи оказалась выше, чем у материалов с другими добавками углерода. Это объясняется большей разницей в показателе открытой пористости материала.

Обнаружены различия между показателями закрытой пористости, определенной на пикно-

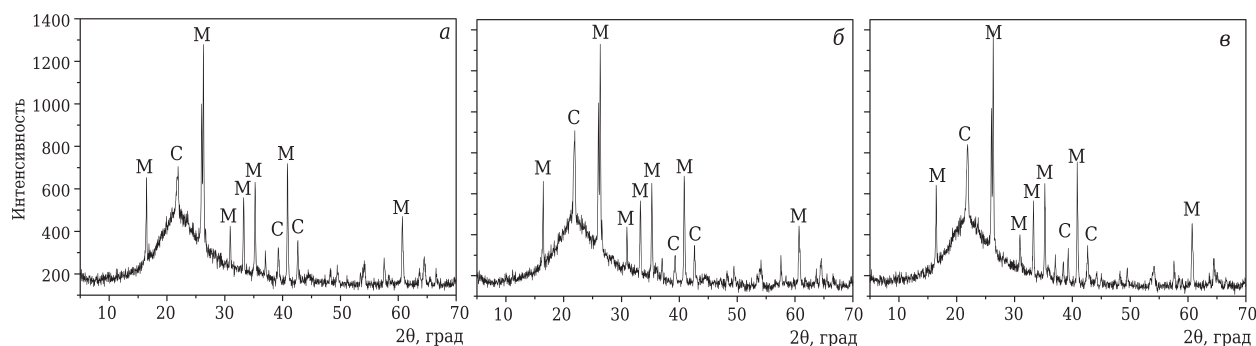


Рис. 3. Рентгенограммы керамического материала, изготовленного из смеси с древесным углем (а), ламповой сажей (б), углем из нефтяных остатков (в): М — муллит; С — кристобалит

Таблица 1. Кажущаяся плотность керамических материалов

Тип угля	Кажущаяся плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность в воде, г/см ³
Древесный уголь	2,00	2,08
Ламповая сажа	1,93	2,18
Уголь из нефтяных остатков	1,97	1,99

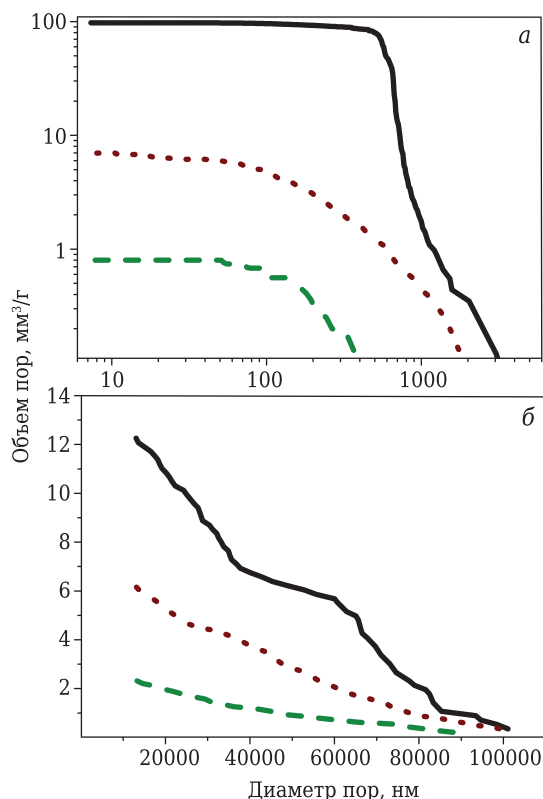


Рис. 4. Распределение пор по размерам по результатам замеров на ртутном порозиметре образцов с порообразующей добавкой: а — мезопоры; б — макропоры; — — ламповая сажа; - - - - уголь из нефтяных остатков; древесный уголь

Таблица 2. Открытая, закрытая и общая пористость, а также предел прочности при изгибе керамики, изготовленной по разной рецептуре

Тип угля	Открытая пористость, %	Закрытая пористость δ_{pic}	Закрытая пористость δ_{th}	Общая проницаемость (микротомография)	Предел прочности при изгибе, МПа
Древесный уголь	0,76	13,33	15,45	16,42	23,24
Ламповая сажа	13,41	9,17	11,38	20,45	15,98
Уголь из нефтяных остатков	0,56	17,08	19,10	15,78	22,36

метре, и теоретической плотности; разница составила 8,00–20,59 %. Вероятно, это объясняется ошибками при замерах на пикнометре, потому что если бы образец был измельчен не полностью, внутри частиц могли находиться закрытые поры. Или же ошибки были сделаны в определении содержания аморфной фазы, плотность которой идентична плотности плавленого кварца.

Распределение открытых пор по размерам в материалах оказалось в диапазоне от 3000 до 7 нм (мезопоры, см. рис. 4, а). Размеры пор при использовании ламповой сажи составляли 500–1100 нм, причем объем пор 100 мм³/г. Этот показатель гораздо выше, чем при использовании других добавок углерода. При использовании в образцах добавки древесного угля непрерывное распределение пор находится в диапазоне 40–400 нм, объем пор менее 1 мм³/г. При использовании угля из нефтяных остатков наблюдается более широкое распределение размеров пор — в диапазоне 10–2000 нм, причем общий объем пор 7 мм³/г. Распределение размеров макропор (> 10000 нм) показано на рис. 4, б. Что касается мезопор, то их больший объем наблюдается при использовании ламповой сажи. Наблюдается распределение размеров пор двух типов. При использовании древесного угля и угля из нефтяных остатков возникает широкий разброс размеров пор, причем при использовании древесного угля объем пор оказался самым низким (2,3 мм³/г) у всех трех образцов.

Показатели прочности, представленные в табл. 2, соответствуют показателю общей пористости, а также распределению пор по размерам (см. рис. 4). Механическая прочность возрастает по мере снижения общей пористости образцов, но наблюдается разница между показателями образца с ламповой сажей и образцов с двумя другими типами угля, поскольку в образце с лам-

повой сажей большее количество пор крупного размера.

Общее распределение пор по размерам было исследовано на микрофотографе (рис. 5). Объем пор в образцах с ламповой сажей совпал с полученным при замере на ртутном порозиметре в том, что касается разброса размеров макропор. Это указывает на то, что большая часть пор являются открытыми. И, наоборот, у двух других образцов с древесным углем и углем из нефтяных остатков объем пор оказался выше, чем у полученных на ртутном порозиметре (макропоры). Разница объясняется закрытыми порами, что согласуется с результатами, представленными в табл. 2.

Результаты исследования микроструктуры на рентгеновском микрофотографе, растровом электронном микроскопе и оптическом микроскопе показаны на рис. 6. Добавка ламповой сажи в качестве порообразующего вещества дает крупные поры различной формы, добавка двух других типов угля дает более мелкие одинаковые по форме поры. Вероятно, это объясняется размером частиц ламповой сажи (<50 нм), что способствует образованию комочков и мешает равномерному распределению углерода в смеси. Наблюдаются расхождения между результатами, полученными на различных микроскопах и с помощью микрофотографа, и результатами, полученными с помощью порозиметра, в том, что касается распределения макропор по размерам. Результаты по распределению мезопор и макропор по размерам соответствуют показателям плотности и пористости, полученным методом Архимеда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением порообразующих добавок можно изготовить керамические материалы с различной пористостью и плотностью менее или равной 2 г/см³. Использование в качестве добавок древесного угля и угля из нефтяных остатков дает почти одинаковые результаты по общей пористости керамики. Открытая пористость материалов, изготовленных с добавкой древесного угля и угля из

Библиографический список

1. **Guzman, Y.** Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (review) / Y. Guzman // *Glass Ceram.* — 2003. — Vol. 60. — P. 280–283.
2. **Luyten, J.** Designing with pores — synthesis and applications / J. Luyten, S. Mullens, I. Thijs // *Kona.* — 2010. — Vol. 28. — P. 131–142.
3. **Colombo, P.** Conventional and novel processing methods for cellular ceramics / P. Colombo // *Philos. Trans. R Soc. A.* — 2006. — Vol. 364. — P. 109–124.
4. **Studart, A.** Processing routes to macroporous ceramics (review) / A. Studart, U. T. Gonzenbach [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1771–1789.
5. **Tang, F.** Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity / F. Tang, H. Fudouzi [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24. — P. 341–344.

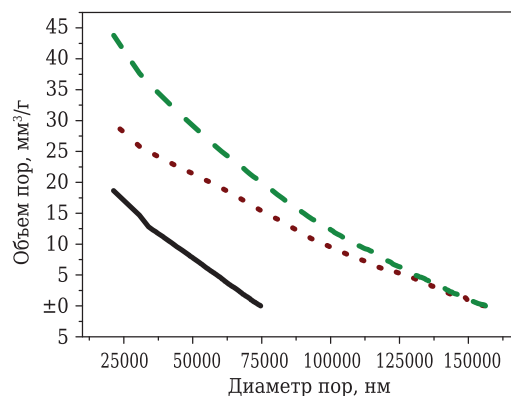


Рис. 5. Результаты исследования распределения пор по размерам образцов на микрофотографе; обозначения такие же, как на рис. 4

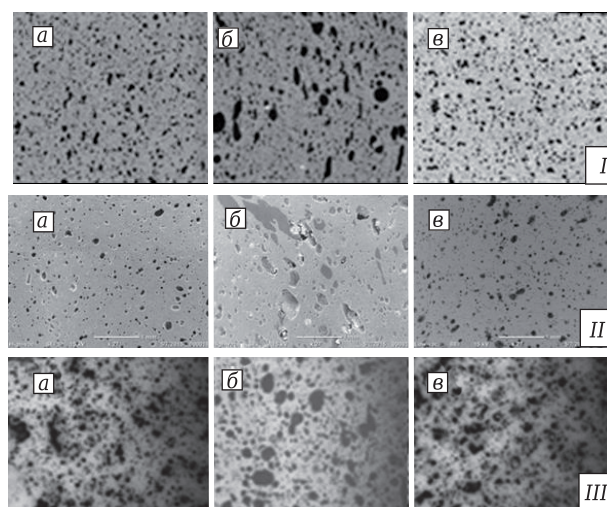


Рис. 6. Микроструктура образцов с добавками древесного угля (а), ламповой сажи (б) и угля из нефтяных остатков (в), полученная на рентгеновском микрофотографе (I), растровом электронном микроскопе (×27, II) и оптическом микроскопе (×40, III)

нефтяных остатков, меньше, чем у материалов с добавкой ламповой сажи. Ламповая сажа способствует образованию большего количества мезопор, чем другие источники углерода. Это объясняется трудностью дисперсии наночастиц углерода.

6. **Wong-Ng, W.** Standard X-Ray diffraction powder patterns of fourteen ceramic phases / W. Wong-Ng, H. McMurdie [et al.] // *Powder Diffraction.* — 1988. — № 3. — P. 113–121.
7. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite (review) / H. Schneider, J. Schreuer [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 329–344.
8. **Shelby, J. E.** Introduction to glass science and technology ; 2nd ed. / J. E. Shelby. — Cambridg : The Royal Society of Chemistry, 2005. — 291 p. ■

Получено 17.11.16

© А. Мокчаро, М. Б. Ломбарди, А. Н. Шан, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2017 г.

К. т. н. **В. П. Тарасовский**^{1, 2} (✉), д. т. н. **Б. Л. Красный**², д. ф.-м. н. **В. И. Кошкин**³,
Ю. М. Боровин³, **А. А. Васин**³, **А. Д. Смирнов**³

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка, Москва, Россия

³ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», г. Севастополь, Россия

УДК 666.3:666.762-127.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

Приведены результаты исследований поровой структуры проницаемой керамики из порошков узкофракционированного электрокорунда марки Alodur F240 с различной формой частиц методом компьютерной микротомографии. Построены сеточные модели порового пространства образцов керамики. Рассчитано распределение радиусов и объемов пор, а также длин и диаметров каналов по размерам. На основании полученных численных значений пор и каналов объяснена различная проницаемость образцов из порошков электрокорунда с разной формой кристаллов.

Ключевые слова: проницаемая керамика, поровая структура, электрокорунд, сеточная модель, рентгеновская микротомография.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что свойства керамики (в том числе и пористой проницаемой) определяются ее структурой независимо от того, какими путями эта структура была получена. Поэтому возникает особый интерес к регулированию свойств материалов за счет изменения их структуры. Чтобы целенаправленно конструировать структуру керамического материала, необходимо знать ее количественные характеристики [1].

Для расчета эффективных свойств материала нужно знать точное распределение фаз в пространстве. Для получения четких двумерных срезов высокого разрешения (до нанометров) используют метод растровой электронной микроскопии [2]. Однако двумерные изображения дают лишь косвенную информацию о форме, размерах и связности порового пространства и потому недостаточны для расчета его свойств. Трехмерная структура анизотропных образцов может быть восстановлена по двумерным срезам с помощью статистических реконструкций [3], но для проверки качества модели необходима информация о трехмерном строении, которая может быть получена с помощью рентгеновской микротомографии [4].

Метод рентгеновской микротомографии хорошо зарекомендовал себя во многих областях

науки для исследования различных материалов и сред, как естественных, так и изготовленных человеком [5]. Провести лабораторные измерения свойств материалов иногда трудно из-за хрупкости образца, возможных необратимых его изменений, сложности или трудоемкости процедуры. Томография не нарушает изначальной структуры образца и не приводит к растворению или преобразованию его составляющих. В отличие от таких методов исследования порового пространства, как капиллярметрия или ртутная порометрия, результатами которых являются полуинтегральные характеристики, рентгеновская микротомография предоставляет информацию о связности и распределении пор в пространстве. Для исследования взаимосвязи структуры порового пространства, методов изготовления керамики и ее фильтрационных свойств такая характеристика является важнейшей.

Цель настоящей работы — исследование влияние формы зерен наполнителя на структуру порового пространства образцов проницаемой керамики с помощью рентгеновской микротомографии и получение его количественных характеристик. В качестве объектов исследования использовали образцы пористой проницаемой керамики, изготовленные из узкофракционированных порошков электрокорунда марки Alodur F240 трех типов — WSK, ZWSK и SWSK производства фирмы «Traibacher Schleifmittel», Австрия. Гранулометрический состав, реологические свойства и микроструктура порошков электрокорунда приведены в табл. 1, 2 и показаны на рис. 1.

Распределение частиц по размерам и коэффициент формы частиц порошка электрокорун-



В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

да по размерам измеряли на лазерном анализаторе частиц «Analyzette 22» фирмы «Fruttsch GmbH», Германия. Реологические характеристики порошков электрокорунда измеряли статическим методом на приборе для определения насыпной плотности, сыпучести, угла естественного откоса по ГОСТ 27802, удельную поверхность (методом БЭТ) — на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020, США. Микроструктуру порошков и пористой проницаемой керамики изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы JEOL, Япония.

Образцы проницаемой керамики формовали методом полусухого двухстороннего прессования под давлением 30 МПа. Температура обжига образцов 1280 °С, выдержка при максимальной температуре 2 ч. Соотношение компонентов электрокорунд : алюмосиликатная связка в шихте составляло 85 : 15 (мас. %). В качестве временной технологической связки использовали связку фирмы «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG», Германия, марки KB 2097, которую вводили в количестве 10 мас. % (сверх 100 мас. %). Физико-технические свойства образцов пористой проницаемой керамики после обжига приведены в табл. 3. Изображения скола керамики (рис. 2), полученные на растровом электронном микроскопе, не позволяют судить о связности порового пространства и анизотропии.

Образцы исследовали с помощью рентгеновского микротомографа «SkyScan-1172» с разрешением 1 мкм. В результате проведенных исследований получили двухмерное изображение структуры керамики (рис. 3). Двухмерные изображения бинаризировали (выделяли две фазы: твердое вещество и поры) на основе одного зна-

Таблица 1. Гранулометрический состав порошков электрокорунда

Тип порошка	Размер частиц порошка, мкм			Коэффициент формы частиц
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
WSK	31,3	55,2	84,9	1,44
ZWSK	32,4	60,5	96,5	2,22
SWSK	32,6	60,6	97,3	2,47

Таблица 2. Реологические свойства порошков электрокорунда

Тип порошка	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпная плотность, г/см ³	Сыпучесть, г/с	Угол естественного откоса, град
WSK	0,2833	1,59	226	30
ZWSK	0,2312	1,64	202	25
SWSK	0,2607	1,52	197	35

чения порога сегментации, выбираемого по гистограмме градаций серого оригинального томографического изображения. Сегментированные изображения использовали для визуализации трехмерного строения порового пространства. Для сравнения пор в исследуемой керамике из трехмерных изображений порового пространства при помощи метода вписанных сфер [6] выделяли сеточные модели. На рис. 4 показана схематическая визуализация сеточной модели образца керамики из порошка ZWSK: в виде сфер изображены поры, в виде вытянутых цилиндров — соединяющие поры каналы [7].

С помощью полученных таким образом сеточных моделей рассчитано распределение радиусов и объемов пор (рис. 5), а также длин и диаметров каналов (рис. 6) по размерам (табл. 3).

Полученные численные количественные характеристики сеточной модели порового пространства использовали для расчета газопроницаемости с помощью конечно-разностного чис-

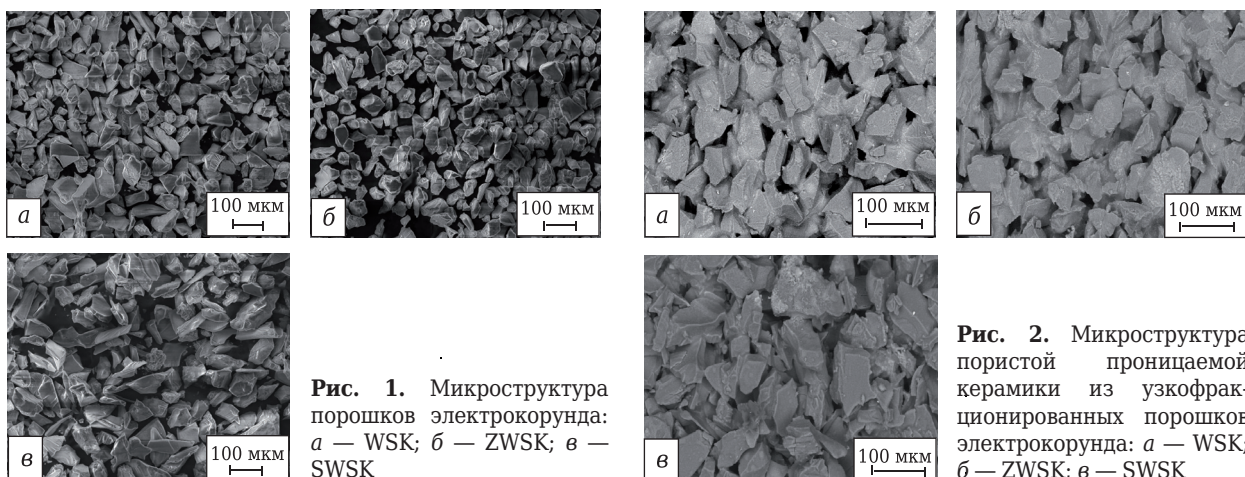


Рис. 1. Микроструктура порошков электрокорунда: а — WSK; б — ZWSK; в — SWSK

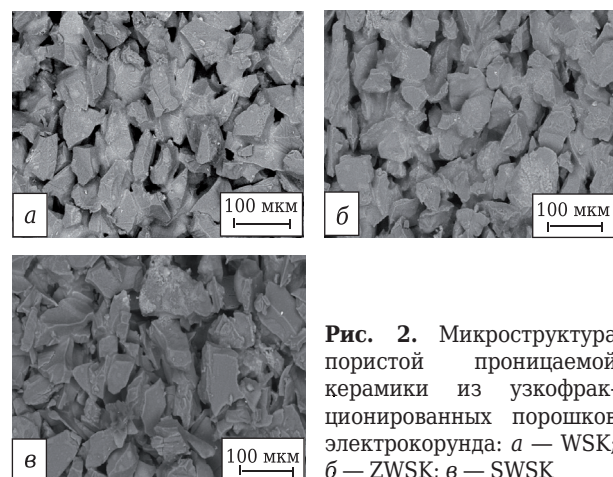


Рис. 2. Микроструктура пористой проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда: а — WSK; б — ZWSK; в — SWSK

Таблица 3. Физико-технические свойства образцов керамики из порошков электрокорунда

Тип порошка	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности, МПа		
			при сжатии	при диаметральном сжатии	при изгибе
WSK	2,22	40,4	74,0	14,0	39,5
ZWSK	2,26	39,5	56,4	13,8	41,6
SWSK	2,25	42,0	67,0	14,5	43,0

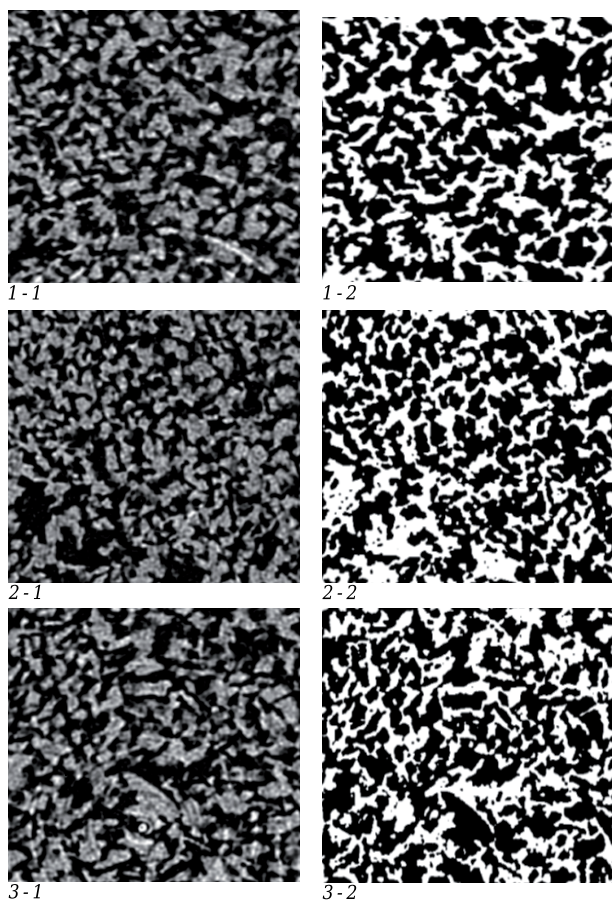


Рис. 3. Результаты микротомографического исследования структуры образцов керамики (слева направо) (1 — WSK, 2 — ZWSK и 3 — SWSK): 1-1, 2-1, 3-1 — начальное изображение; 1-2, 2-2, 3-2 — отсегментированное бинарное изображение — поры (белое)

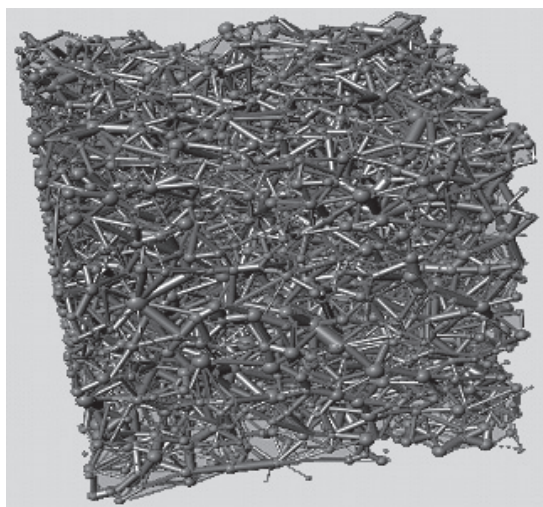


Рис. 4. Пример схематической визуализации сеточной модели порового пространства образца проницаемой керамики из порошка ZWSK

ленного решения уравнения Стокса. Значения газопроницаемости, полученные расчетным методом (из-за изотропии образцов показано лишь среднее значение для вычислений по трем ортогональным направлениям), находятся в хорошем

Таблица 4. Влияние формы зерен электрокорунда на распределение радиусов и объемов пор в проницаемой керамике, а также длин и диаметров каналов по размерам

Параметр	Керамика из порошка		
	ZWSK	SWSK	WSK
Анализируемый объем	500×500×500 вокселей		
Пористость, %	38,4	40,1	38,6
Число пор	11,499	9,461	10,361
Число каналов	39,212	31,460	35,101
Координационное число поры	6,72	6,55	6,68
Число изолированных пор	66	206	153
Среднее отношение длины канала к радиусу	12,28	12,41	12,38
Объем поры, мкм ³ :			
минимальный	2,5·10 ²	1,1·10 ²	0,7·10 ²
максимальный	8,2·10 ⁵	9,4·10 ⁵	9,6·10 ⁵
средний	4,3·10 ⁴	5,5·10 ⁴	4,8·10 ⁴
Объем канала, мкм ³ :			
минимальный	1,1·10	1,1·10	1,1·10
максимальный	7,9·10 ⁴	12,3·10 ⁴	14,9·10 ⁴
средний	1,0·10 ³	1,3·10 ³	1,1·10 ³
Радиус поры, мкм:			
минимальный	1,0	0,2	0,2
максимальный	24,1	25,3	24,0
средний	9,9	10,3	10,2
Радиус канала, мкм:			
минимальный	0,2	0,2	0,2
максимальный	21,7	19,6	21,5
средний	4,7	5,1	4,9
Длина канала, мкм:			
минимальная	2,2	2,2	2,2
максимальная	261,0	300,8	346,9
средняя	73,7	80,5	76,9

соответствии со значениями газопроницаемости, полученными на реальных образцах (табл. 4).

При анализе полученных результатов следует отметить, что у образца проницаемой керамики из порошка ZWSK значительно больше элементов поровой структуры (как пор, так и каналов), чем у двух других. Два других образца из порошков WSK и SWSK имеют примерно одинаковое количество элементов поровой структуры с небольшим преобладанием этих элементов у образцов из порошка WSK. Эти наблюдения находятся в полном согласии с распределением частиц порошка электрокорунда по размерам (см. табл. 1), так как при уменьшении зерен их в одном и том же объеме упаковать можно больше. Несмотря на большее количество каналов в структуре образца проницаемой керамики из порошка ZWSK они в целом меньше по диаметру и длиннее, чем у других образцов керамики. Это приводит к тому, что образцы из такой керамики имеют минимальную проницаемость, при этом экспериментальные данные находятся в полном соответствии с численными значениями проницаемости, полученными расчетным методом.

Образцы керамики, изготовленные из порошка SWSK, имеют наибольший размер каналов и пор (см. рис. 5, 6, табл. 3). При этом следует отметить, что каналы у этих образцов короче, чем

у двух других. Это приводит к тому, что численное значение проницаемости образцов керамики, полученное расчетным и экспериментальным методами, имеет максимальное значение, причем численное значение проницаемости, полученное расчетным методом, несколько выше, чем полученное экспериментальным методом. Скорее всего, это определяется недостаточной представительностью объема, выбранного для моделирования, так как во всех образцах отмечаются некоторые неоднородности порового пространства, обусловленные неоднородной упаковкой частиц порошка электрокорунда после формования. При этом следует отметить, что объем области для моделирования на несколько порядков меньше, чем объем образца для лабораторных измерений. Проведение моделирования на таком же объеме образца из проницаемой керамики, как и используем для проведения экспериментального определения численного значения проницаемости, в настоящее время пока невозможно из-за ограничений метода рентгеновской микротомографии, а также вычислительных требований при решении уравнения Стокса в трехмерной геометрии значительного размера. Основной проблемой томографии является необходимость поиска компромисса между размером сканируемого образца и разрешением съемки, т. е. для получения структуры керамики с необходимыми структурными элементами в микронном масштабе для моделирования с необходимой точностью размер сканируемого образца должен быть значительно меньше, чем размер образца, используемого для определения численного значения проницаемости экспериментальным методом.

У образца проницаемой керамики из порошка WSK характеристики каналов близки к характеристикам каналов образцов керамики из порошка ZWSK, но при этом каналы немного короче, а поры шире. Это приводит к некоторому увеличению численного значения проницаемости, полученной как экспериментально, так и в результате проведенного расчета, по сравнению с керамикой из порошка ZWSK.

В целом несмотря на значительную близость значений проницаемости у всех трех образцов, очевидно, что форма порошка электрокорунда влияет на

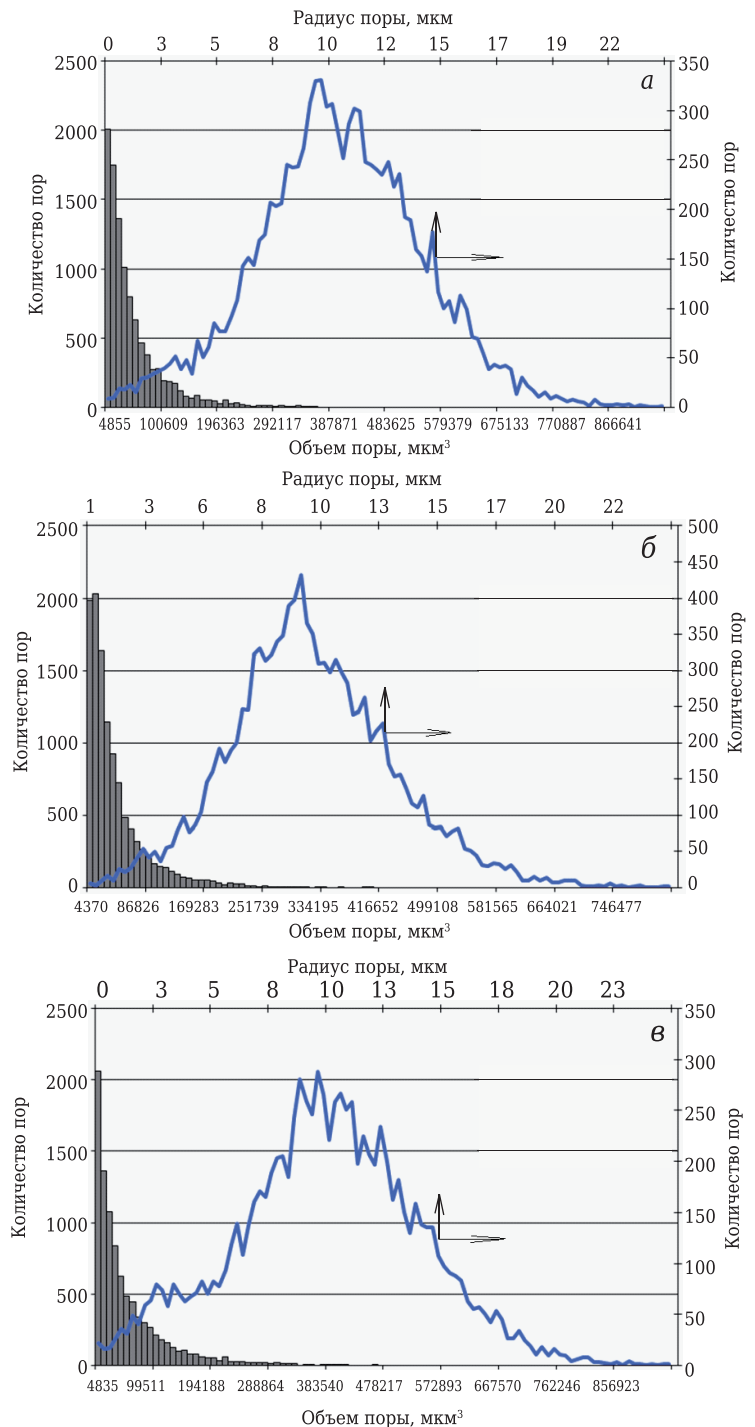


Рис. 5. Распределение пор по размерам (радиус самой большой сферы, вписанной в трехмерную геометрию поры) в пористой проницаемой керамике из порошка: WSK (а), ZWSK (б) и SWSK (в)

Таблица 5. Влияние формы частиц порошка электрокорунда на газопроницаемость керамики

Тип порошка	Газопроницаемость*, Д	
	по экспериментальным данным	по расчету
WSK	1,96	2,03
ZWSK	1,93	1,85
SWSK	1,99	2,50

* Определяли по МИ 11773998-5-2007 при расходе воздуха 10 см³/с и перепаде давления 314 Па.

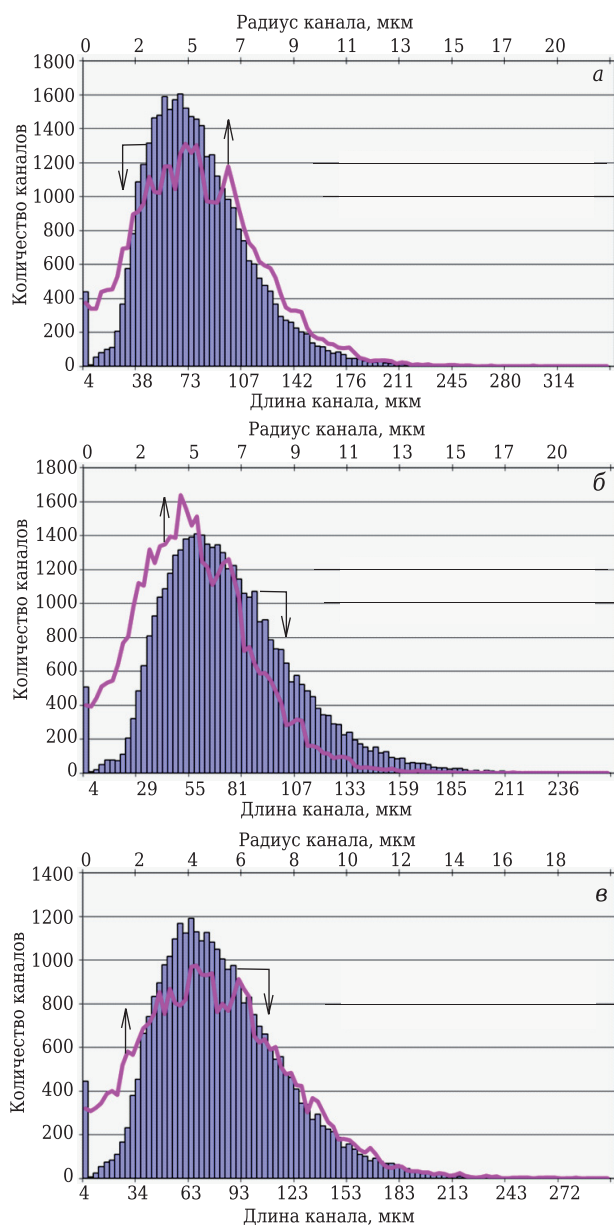


Рис. 6. Распределение каналов по размерам (максимальный радиус сферы, вписанной в наиболее узком месте канала) в пористой проницаемой керамике из порошка WSK (а), ZWSK (б) и SWSK (в)

строение порового пространства, а значит, и на ее фильтровальные, капиллярные, каталитические и адсорбционные свойства. Очевидно, что трехмерное исследование структуры материала не только позволяет точно определить эффективные свойства численными методами, но и необходимо для обнаружения и объяснения различий в кажущихся одинаковыми, на первый взгляд, материалах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры пористой проницаемой керамики методом рентгеновской

микротомографии. Полученные количественные значения порового пространства керамики использованы для определения ее проницаемости. Для всех трех исследуемых образцов, изготовленных из зерен электрокорунда различной формы, полученные численным методом величины проницаемости хорошо соответствуют результатам проницаемости, полученным в лаборатории на экспериментальных образцах.

На основе морфологического анализа структуры образцов показано, что наблюдаемые значения проницаемости можно легко объяснить строением пор и каналов.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.2504.2014/К от 18 июля 2014 г. с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научные технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1972. — 110 с.
2. **Красный, Б. Л.** Количественный анализ структуры проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда различной дисперсности / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, В. И. Кошкин [и др.] // Новые огнеупоры. — № 11. — 2015. — С. 58–62.
Krasnyi, B. L. Quantitative structural analysis of permeable ceramic made from narrow-fraction electrocorundum powder of different fineness / B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, V. I. Koshkin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 626–630.
3. **Герке, К. М.** Описание и реконструкция строения порового пространства почвы с помощью корреляционных функций / К. М. Герке, М. В. Карсанина, Е. Б. Скворцова // Почвоведение. — 2012. — № 9. — С. 962–973.
4. **Salvo, L.** 3D Imaging in Material Science: Application of X-Ray Tomography / L. Salvo, M. Suery, A. Marmottant, N. Limodin, D. Bernard // Comptes Rendus Physique. — 2010. — Vol. 11. — P. 641–649.
5. **Корост, Д. В.** Применение компьютерной микротомографии для изучения строения терригенных коллекторов / Д. В. Корост, Г. А. Калмыков, В. О. Япаскерт, М. К. Иванов // Геология нефти и газа. — 2010. — С. 36–42.
6. **Dong, H.** Pore Network Extraction from Micro Computerized Tomography Images / H. Dong, M. J. Blunt // Phys. Rev., E. — 2009. — Vol. 80. — P. 36–39.
7. **Тарасевич, Ю. Л.** Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Л. Тарасевич. — М. : Едиториал УРСС, 2002. — 112 с. ■

Получено 24.07.16

© В. П. Тарасовский, Б. Л. Красный, В. И. Кошкин, Ю. М. Боровин, А. А. Васин, А. Д. Смирнов, 2016 г.

А. В. Насибулин¹ (✉), к. т. н. Е. А. Антипов², д. т. н. Н. Ю. Бейлина³,
к. т. н. Г. С. Догадин⁴, д. т. н. Н. А. Макаров¹

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

² ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской обл., Россия

³ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

⁴ ФГБОУ ВО НИУ «Московский энергетический институт (МЭИ)», Москва, Россия

УДК 661.66:620.22-419.18].017:539.218

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПЕКА НА ПЛОТНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований влияния наномодификации пека на плотность каркасов углерод-углеродных конструкционных материалов. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в пек способствует образованию в них более конденсированных структур с повышенной термостойкостью. Показано, что плотность заготовок на основе модифицированного пека выше, чем у заготовок на основе исходного пека.

Ключевые слова: пек, углерод-углеродные конструкционные материалы (УУКМ), углеродные нанотрубки (УНТ), пропитка углеродных каркасов.

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих работах [1, 2] выявлено положительное влияние модифицирования пека-связующего многостенными углеродными нанотрубками (УНТ) на увеличение прочности искусственного графита. В настоящей работе стояла задача исследования влияния модификации пеков на уплотнение каркасов структуры 4Д-Л из стержней диаметром 1,17 мм на основе углеродных волокон при производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Для этой цели были изготовлены заготовки, которые пропитывали модифицированными пеками — среднетемпературным, а затем при достижении ими определенной пористости — высокотемпературным.

Технология производства УУКМ предусматривает сборку каркаса из углеродных стержней, последующее уплотнение каркаса углеродной матрицей из каменноугольных пеков (среднетемпературного, а затем высокотемпературного) при высоком давлении и температуре, превышающей температуру образования кокса из пека. Плотность исходных каркасов находится на уровне 0,5–0,6 г/см³, а максимальный уровень плотности композита по окончании технологического процесса превышает 1,9 г/см³. То есть большую часть массы композита составляет углеродная

матрица (кокс) из каменноугольных пеков, которая вносит существенный вклад в работоспособность УУКМ, обеспечивая связанность армирующих углеродных структур, стойкость к высокотемпературному окислительному газовому потоку и мощному термическому удару. В настоящее время в технологии производства УУКМ применяются традиционно каменноугольные пеки: среднетемпературный марки А по ГОСТ 10200 и высокотемпературный по ГОСТ 1038.

Одним из способов решения задачи по созданию жаростойких и жаропрочных УУКМ нового поколения с высокими показателями является использование каменноугольных пеков с улучшенными свойствами, в том числе пеков, модифицированных УНТ [4]. По результатам ранее проведенных работ с ЦНИИСМ в институте «НИИГрафит» были созданы опытные образцы модифицированных средне- и высокотемпературных пеков.

Цель настоящей работы — разработка и исследование опытно-промышленной технологии производства модифицированных пеков, наработка опытных образцов и их испытание в технологии уплотнения углеродных каркасов при создании многомерноармированного УУКМ. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- разработка и исследование опытно-промышленной технологии производства модифицированных пеков;
- наработка и поставка опытной партии пеков для испытаний в процессе получения композиционного материала;



А. В. Насибулин
E-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

– экспериментальная оценка эффективности использования модифицированных пеков в процессе получения композиционного материала плотностью более 1,94 г/см³.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕКОВ

Установлено, что не только морфология, свойства и концентрация углеродных наноструктур, но и способ их введения в пек влияют на качество модифицирования [3]. Найдены условия модификации в электростатическом поле, позволяющие при небольших добавках в пек УНТ (0,3 мас. %) снизить выход летучих продуктов и повысить выход кокса из пека на 6,7 % (отн.) без существенного повышения вязкости пека, что важно для его применения при пропитке углеродных каркасов [2].

Для пропитки каркасов были использованы 4 пека: исходные среднетемпературный (с/т), каменноугольный пек марки А с показателями качества по ГОСТ 10200, высокотемпературный (в/т) по ГОСТ 1038 и эти же пеки, модифицированные углеродной наноструктурной добавкой (Таунит — 0,3 мас. %) в электростатическом поле. Для сравнения изменения свойств и эксплуатационных характеристик у пеков определяли температуру размягчения T_p по ГОСТ 9950, выход летучих веществ V по ГОСТ 9951, зольность A_c по ГОСТ 7846, содержание веществ, нерастворимых в толуоле ($\alpha_{фр}$, %), содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире ($\beta_{фр}$, %) и растворимых в петролейном эфире ($\gamma_{фр}$, %). Карбонизацию пеков в процессе термообработки изучали с помощью комплексного термического анализа при нагреве со скоростью 10 °С/мин до конечной температуры 800 °С в атмосфере гелия. Результаты исследования свойств пеков приведены в табл. 1.

Установлено снижение выхода летучих веществ из модифицированных пеков по сравнению с исходными. Температура размягчения пеков при их модификации практически не меняется, а зольность модифицированных пеков возрастает (0,37 против 0,3 %, 0,24 против 0,12 %). Установлено также, что модификация пеков влияет на их состав: у модифицированных пеков уве-

личивается содержание высокомолекулярных конденсированных структур, возрастает $\alpha_{фр}$, у среднетемпературного пека уменьшаются $\beta_{фр}$ и $\gamma_{фр}$. У модифицированного высокотемпературного пека $\gamma_{фр}$ меньше, чем у исходного, а $\beta_{фр}$ выше. По данным термического анализа у модифицированных пеков возрастает выход кокса при 800 °С по сравнению с исходными (на 3,7 % у пека с/т и на 1,7 % у пека в/т). Потери массы в интервале 360–480 °С у модифицированных пеков значительно ниже, чем у исходных (29,6 и 34,2 % у пека с/т, 17,6 и 23,3 % у пека в/т). Таким образом, установлено, что введение наноструктурных добавок в пеки способствует образованию в них более конденсированных структур с повышенной термостойкостью по сравнению с исходными пеками.

Для опробования модифицированных каменноугольных пеков в технологии изготовления объемно-армированных УУКМ была разработана опытно-промышленная технология модификации исходных пеков. Технология состоит из следующих основных стадий:

1. Дробление каменноугольного пека.
2. Размол каменноугольного пека до пылевой фракции и ее рассев.
3. Размол ассоциатов УНТ до пылевой фракции и их рассев.
4. Модификация каменноугольного пека пылевой фракцией УНТ в электростатическом поле в среде инертного газа.
5. Вакуумная заливка каркаса высокотемпературным пеком.
6. Заплавление модифицированного пека при температуре, равной удвоенной температуре размягчения пека.
7. Охлаждение расплава пека.
8. Анализ модифицированного пека.

Подготовку исходных пеков для модификации проводили дроблением-измельчением. Пеки предварительно измельчали на молотковой дробилке, затем просеивали через сито с размером ячейки 300 мкм. Мелкодисперсный материал с размером частиц менее 300 мкм модифицировали наноматериалом Таунит в электростатическом поле, затем пеки заплавляли. Свойства пеков опытных партий исследовали на представительных средних пробах, отобранных

Таблица 1. Свойства опытно-промышленных партий пека

Пек	T_p , °С	V , %	A_c , %	Компонентный анализ, %			Термический анализ			
				$\alpha_{фр}$	$\beta_{фр}$	$\gamma_{фр}$	потери массы, %			КО при 800 °С, %
							до 360 °С	при 360–480 °С	при 480–620 °С	
Пек с/т	69	62,5	0,30	27,0	21,5	51,5	18,0	34,2	5,5	40,2
Пек с/т + 0,3 % Таунита	69,5	60,3	0,37	27,8	21,1	51,1	18,9	29,6	5,4	43,9
Пек в/т	142	44,5	0,12	49,7	12,7	37,6	5,6	23,3	8,4	60,5
Пек в/т + 0,3 % Таунита	142	43,1	0,24	50,3	13,8	35,9	5,5	17,6	11,1	62,2

в соответствии с ГОСТ 5445. Для испытания в процессе пропитки каркасов УУКМ были изготовлены опытные партии модифицированных пеков в количестве до 50 кг.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕКОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ УУКМ

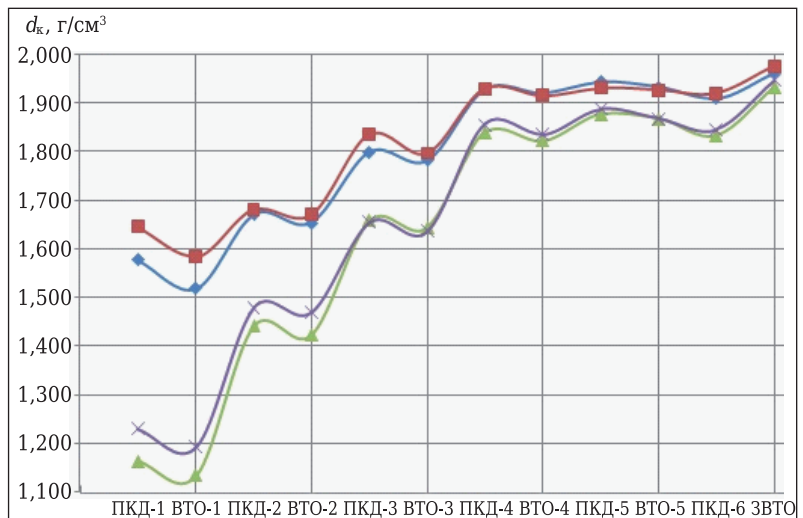
Для технологического опробования модифицированных пеков в процессе получения УУКМ плотностью не менее 1,94 г/см³ были изготовлены каркасы из углеродных стержней различной плотности, подвергшиеся пироуплотнению и предварительному уплотнению до плотности 1,2 г/см³ среднетемпературным пеком. Технология изготовления УУКМ состоит из следующих основных стадий:

1. Изготовление углеродных стержней.
2. Изготовление каркаса из углеродных стержней.
3. Пропитка каркасов среднетемпературным каменноугольным пеком.
4. Карбонизация заготовок. Стадии 3 и 4 повторяются 3–4 раза до достижения заданной плотности ($\rho \approx 1,0$ г/см³).
5. Вакуумная заливка (ВЗ) каркаса высокотемпературным пеком.
6. Пропитка и карбонизация под давлением (ПКД).
7. Высокотемпературная обработка заготовок (ВТО). Стадии 6 и 7 повторяются 3–4 раза до достижения заданной плотности ($\rho \approx 1,94$ г/см³).
8. Заключительная высокотемпературная обработка заготовок.
9. Механическая обработка заготовок.

Процесс ПКД проводили при следующих параметрах: $P_{\text{макс}}$ 10 МПа, $T_{\text{макс}}$ 750 °С. Процесс ВТО проводили до температуры 2170 °С. Кажущаяся плотность УУКМ является важнейшей характеристикой, обеспечивающей уровень физико-механических и теплофизических

свойств, а также работоспособность деталей из них. Минимальный допустимый уровень кажущейся плотности согласно техническим требованиям — не менее 1920 кг/м³. В технологическом процессе контроль уровня кажущейся плотности проводится по завершении каждой операции и служит основным показателем качества материала. Физико-механические и теплофизические характеристики материала определяются по достижении указанных предельных значений плотности. В табл. 2 и на рисунке представлена зависимость изменения плотности заготовки в процессе прохождения всех циклов. Приведены усредненные данные на основании исследования 12 образцов каркасов, изготовленных из исходного пека, модифицированного пека, исходного пека с дополнительным пироуплотнением исходных заготовок, модифицированного пека с дополнительным пироуплотнением исходных заготовок.

Изготовленные каркасы были пропитаны исходным и модифицированным пеком по двум технологическим режимам: стандартному и с дополнительным процессом пироуплотнения. Пироуплотнение проводили в соответствии с заданным технологическим режимом. В настоящее время на производстве используется как



Изменение плотности заготовок по переделам (обозначения см. в табл. 2)

Таблица 2. Изменение плотности заготовок d_k , г/см³, по переделам (см. рисунок)

Процесс	Исходный пек, пироуплотнение (◆)	Модифицированный пек, пироуплотнение (■)	Исходный пек, без пироуплотнения (▲)	Модифицированный пек, без пироуплотнения (×)
ПКД-1	1,576	1,645	1,163	1,230
ВТО-1	1,518	1,584	1,134	1,192
ПКД-2	1,670	1,681	1,441	1,478
ВТО-2	1,653	1,670	1,422	1,468
ПКД-3	1,798	1,835	1,658	1,654
ВТО-3	1,781	1,796	1,643	1,635
ПКД-4	1,927	1,928	1,838	1,854
ВТО-4	1,919	1,914	1,822	1,834
ПКД-5	1,942	1,929	1,876	1,887
ВТО-5	1,931	1,925	1,866	1,866
ПКД-6	1,909	1,919	1,833	1,844
ЗВТО	1,961	1,975	1,931	1,945

стандартная технология, так и с дополнительной стадией пироуплотнения. Поэтому необходимо было исследовать наномодифицированный пек в обеих технологиях.

Анализ полученных данных показывает, что предварительное уплотнение заготовок до $1,2 \text{ г/см}^3$ позволяет выйти на требуемые конечные значения плотности выше $1,92 \text{ г/см}^3$ уже после 4-го цикла ВЗ – ПКД – ВТО; образцы, изготовленные по технологии без пироуплотнения, выходят на такую же плотность только после 6-го цикла. Сравнение плотности заготовок на основе исходного и модифицированного пека показывает более высокий уровень плотности: $1,975$ и $1,945 \text{ г/см}^3$ — среднее для шести заготовок на основе модифицированного пека по сравнению с $1,961$ и $1,931 \text{ г/см}^3$ — средним для шести заготовок на основе исходного пека. Это связано с тем, что модифицированные пеки имеют пониженный выход летучих в интервале температур карбонизации и повышенный выход коксового остатка по сравнению с исходными пеками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены заготовки УУКМ с использованием исходного и модифицированного пека. Исследо-

вано изменение плотности заготовок в зависимости от стадий термообработки. Разработана опытно-промышленная технология получения модифицированного пека, включающая предварительное измельчение пека на молотковой дробилке с последующим рассевом через сито с размером ячейки 300 мкм ; модификацию смеси частиц пека с УНМ в электростатическом поле; заплавление и охлаждение полученной смеси.

Показано, что при изготовлении УУКМ плотность заготовок на основе модифицированного пека выше, чем у заготовок на основе исходного, что обусловлено повышенным выходом коксового остатка у модифицированных пеков по сравнению с исходными.

Проведена экспериментальная оценка возможности использования модифицированных пеков в процессе получения УУКМ плотностью не менее $1,94 \text{ г/см}^3$. Отмечено, что предварительное пироуплотнение заготовок до плотности $1,2 \text{ г/см}^3$ в сочетании с многократной пропиткой каменноугольными пеками позволяет выйти на плотность в соответствии с нормативными техническими требованиями уже после 4-го цикла ВЗ – ПКД – ВТО, тогда как образцы без пироуплотнения выходят на нормативную плотность только после 6-го цикла.

Библиографический список

1. Пат. 2394870 Российская Федерация, кл. С 10 С 3/10 Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Бейлина Н. Ю., Липкина Н. В., Петров А. В., Рошина А. А., Стариченко Н. С. ; опубл. 20.07.10.
2. Насибулин, А. В. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Сборник тезисов докладов «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и нанокуглеродных материалов». — 2013. — С. 32–34.

3. Насибулин, А. В. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Химия и химическая технология. — 2014. — Т. 57, № 5. — С. 25–28.

4. Ajayan, P. M. Nanocomposites Science and Technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. Braun. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ■

Получено 16.03.16

© А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина,
Г. С. Догадин, Н. А. Макаров, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	9-я Европейская конференция металлургов 25–28 июня 2017 г. г. Лейпциг, Германия www.emc.gdmb.de
---	---

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ АЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ С СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ Si_3N_4 -КЕРАМИКИ

Приведены результаты исследования влияния режимов плоского шлифования алмазными кругами на состояние поверхности Si_3N_4 -керамики. Установлена взаимосвязь глубины шлифования, продольной и поперечной подачи с шероховатостью, волнистостью, морфологией обработанной поверхности и структурой поверхностного слоя Si_3N_4 -керамики.

Ключевые слова: шлифование, Si_3N_4 -керамика, шероховатость, волнистость, морфология поверхностного слоя керамики.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным материалом конструкционного и инструментального назначения является керамика на основе Si_3N_4 [1–4]. Разработка технологии серийного изготовления деталей и инструментов из этой керамики предполагает выявление степени воздействия разных параметров алмазного шлифования на состояние их поверхностного слоя [5, 6]. Практическая важность решения этой научной задачи связана с тем, что алмазное шлифование является финишной операцией в технологическом процессе их изготовления, которая формирует шероховатость, волнистость и морфологию рабочих поверхностей [7–10]. Неблагоприятные условия контакта деталей из Si_3N_4 -керамики, имеющих поверхностные дефекты, с сопрягаемыми деталями в узлах приводит к локальным разрушениям керамики под действием эксплуатационных нагрузок и сокращению ресурса ответственных изделий [11–13]. Поэтому выявление закономерностей влияния алмазного шлифования на состояние поверхности Si_3N_4 -керамики является актуальной научно-технической задачей. В настоящей работе предпринята попытка комплексного исследования влияния параметров режима шлифования на состояние поверхности Si_3N_4 -керамики. Настоящая статья является продолжением работ [14–16].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные положения экспериментальной методики приведены в статье [14]. В работе использовали

образцы из керамики инструментального назначения РКС22 (система $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$), обладающей следующими свойствами: предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ 790 МПа, трещиностойкость K_{Ic} 7,5 МПа·м^{1/2}, плотность ρ 3,4 г/см³ и твердость HRA 94. Эта керамика имеет высокоплотную структуру, которую формируют удлиненные зерна диаметром до 0,6 и длиной до 3 мкм (рис. 1). Керамические образцы шлифовали при следующих режимах: продольная подача $S_{\text{пр}} = 5 \div 15$ м/мин, поперечная подача $S_{\text{поп}} = 0,5 \div 1,5$ мм/ход, глубина шлифования $t = 0,01 \div 0,05$ мм. Скорость круга во всех экспериментах оставалась постоянной, $v_{\text{кр}} = 30$ м/с.

Состояние обработанной поверхности оценивали параметрами шероховатости Ra и волнистости Wa , а также ее морфологией. Шероховатость измеряли в продольном и поперечном направлении, волнистость оценивали в продольном направлении с использованием прибора «Hommel Tester T8000». Морфологию обработанной поверхности и состояние поверхностного слоя изучали на ска-

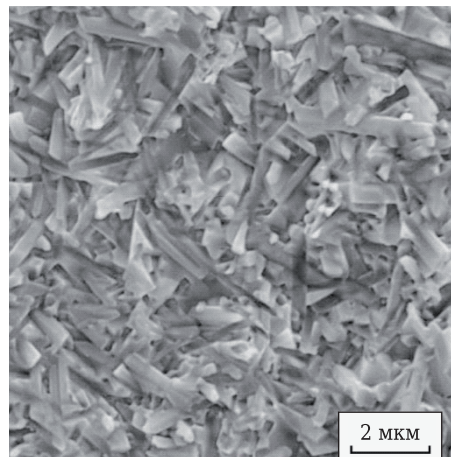


Рис. 1. Структура керамики РКС22



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

нирующем электронном микроскопе VEGA3 LMN. Структуру поверхностного слоя керамики анализировали после скалывания фрагмента образца, которое производили методом индентирования с использованием алмазной пирамиды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования влияния режимов шлифования на параметры Ra шероховатости и Wa волнистости обработанной поверхности Si_3N_4 -керамики установлено, что интенсификация режима приводит к их возрастанию. При увеличении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) Ra возрастает от 0,09 до 0,15 и от 0,48 до 0,55 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. Увеличение $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) приводит к росту Ra от 0,1 до 0,16 и от 0,45 до 0,54 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. При увеличении t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход) Ra возрастает от 0,1 до 0,14 и от 0,43 до 0,47 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. Параметр Wa обработанной поверхности увеличивается от 1,2 до 2,5 мкм, от 0,9 до 2,1 мкм и от 0,8 до 2,1 мкм при повышении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин, $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход и t в диапазоне 0,01–0,05 мм соответственно.

Выявлено существенное влияние параметров режима алмазного шлифования на морфологию поверхности образцов РКС22. В качестве примера на рис. 2 показаны характерная морфология поверхности и структура поверхностного слоя этих образцов после шлифования. Видно, что поверхность образована пластически деформированным слоем, морфологический рисунок которого определяется равномерным чередованием пологих впадин 1 и выступов 2 (см. рис. 2, а). На обработанной поверхности присутствуют также области локального разрушения 3 керамики, которые в отдельных случаях соединяются в цепочки, «чешуйчатые» наплывы 4, трещины 5 (продольные и поперечные) со сглаженным устьем и углубления 6. Области локального раз-

рушения керамики и цепочки, образованные этими областями, как правило, локализуются преимущественно на выступах, и их дно формирует исходная структура керамики.

Покрывающий поверхность керамики после шлифования пластически деформированный слой толщиной t , образовавшийся в результате высокотемпературного нагрева и последующего быстрого охлаждения, имеет сложную структуру (см. рис. 2, б). Он состоит из двух слоев толщиной t_1 и t_2 , граница между которыми не имеет явных признаков, кроме хорошо выраженных трещин 7. Наружный слой 8 толщиной t_1 до 0,5 мкм имеет достаточно рыхлую структуру из-за окисления нитрида кремния (наличие большого объема кислорода в этом слое подтверждено результатами исследования его химического состава). Модифицированный (внутренний) слой 9 толщиной t_2 до 3 мкм сформирован зернами вытянутой формы, большая ось которых ориентирована нормально к обработанной поверхности. С интенсификацией режимов шлифования глубины t , t_1 и t_2 увеличиваются.

В качестве примера существенного влияния параметров режима алмазного шлифования на морфологию поверхности образцов РКС22 на рис. 3 показаны микрофотографии, характеризующие влияние поперечной подачи. Видно, что после шлифования при $S_{поп} = 0,5$ мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) на поверхности образуются впадины и выступы шириной до 8 мкм, а малые значения глубины впадин и высоты выступов придают поверхности сглаженный рельеф. На этой поверхности практически отсутствуют области локального разрушения керамики, а на отдельных выступах имеются чешуйчатые наплывы размером до 5 мкм. Толщина t_1 внешнего слоя не превышает 0,6 мкм, а толщина t_2 модифицированного слоя 1,2 мкм.

После шлифования Si_3N_4 -керамики при $S_{поп} = 1$ мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) ширина впадин и выступов увеличивается до 10 мкм, возрастает также размер чешуйчатых наплывов до 9 мкм. На выступах имеются многочисленные области локального разрушения керамики шириной до 8 мкм, причем в отдельных случаях отмечено их

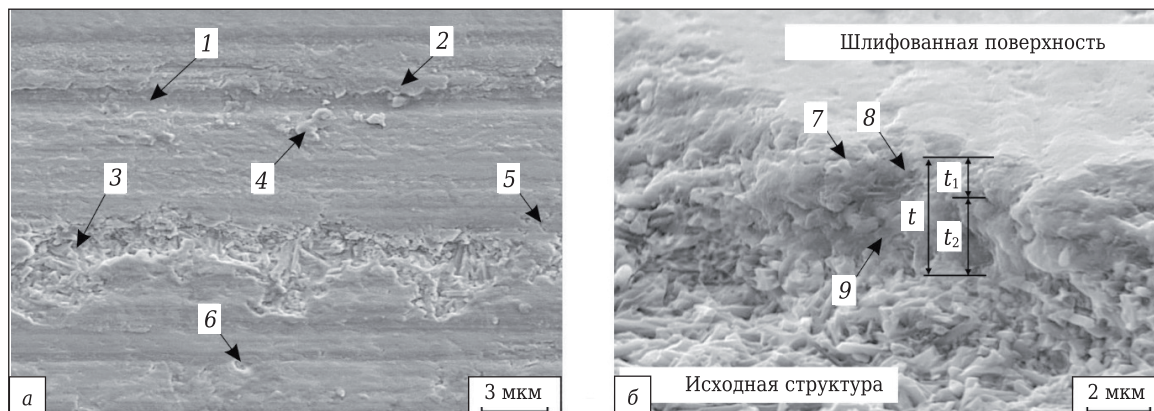


Рис. 2. Морфология поверхности и структура поверхностного слоя Si_3N_4 -керамики после шлифования

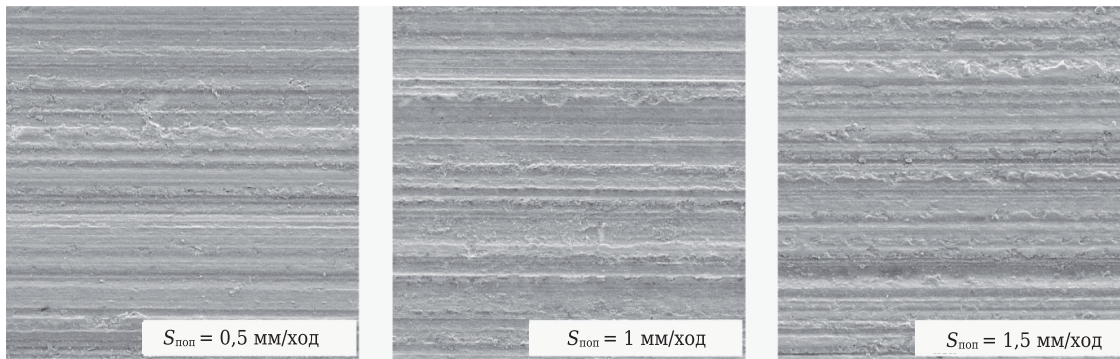


Рис. 3. Влияние $S_{\text{поп}}$ на морфологию шлифованной поверхности керамических образцов. $\times 2000$

«слияние» в цепочки длиной до 50 мкм, что придает этой поверхности более выраженный рельеф по сравнению с предыдущим режимом шлифования. Толщина t_1 увеличивается до 1 мкм, а t_2 до 2,5 мкм.

Увеличение поперечной подачи до $S_{\text{поп}} = 1,5$ мм/ход ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) при шлифовании приводит к образованию наиболее развитой поверхности на образцах РКС22. Во-первых, это связано со значительным увеличением числа областей локального разрушения керамики и, соответственно, общей площади, занимаемой ими. В этом случае практически все образовавшиеся участки локального разрушения керамики соединены в цепочки, длина которых увеличивается до 70 мкм. Во-вторых, заметно увеличиваются ширина впадин и выступов (до 12 мкм) при одновременном возрастании их глубины и высоты, а также размер чешуйчатых наплывов. Установлено, что при шлифовании при этом режиме образуется пластически деформированный слой толщиной t до 6 мкм, причем t_1 составляет 1,5–2 мкм, а t_2 до 4 мкм.

Продольная подача также существенно влияет на морфологию шлифованной поверхности образцов керамики РКС22. После шлифования при $S_{\text{пр}} = 5$ м/мин ($S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) поверхность образцов имеет сглаженный рельеф за счет минимальной глубины и высоты впадин и выступов, ширина которых не превышает 6 мкм. На этой поверхности обнаружены отдельные области локального разрушения керамики, не объединенные в цепочки. Толщина t_1 не превышает 0,5 мкм, а толщина t_2 1 мкм.

После шлифования образцов керамики РКС22 при $S_{\text{пр}} = 10$ м/мин ($S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) рельеф поверхности имеет более выраженный рисунок за счет увеличения ширины впадин и выступов до 9 мкм, а также глубины и высоты. Размеры продольных рисок и наплывов не изменяются, однако увеличивается ширина углублений до 8 мкм с одновременным объединением их в цепочки длиной до 40 мкм. На поверхности образуются немногочисленные и не связанные между собой области локального разрушения керамики. Толщина t_1 не превышает 0,9 мкм, а t_2 1,5 мкм.

При шлифовании образцов с наибольшей продольной подачей $S_{\text{пр}} = 15$ м/мин ($S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход,

$t = 0,04$ мм) развитость рельефа поверхности Si_3N_4 -керамики значительно возрастает за счет увеличения ширины впадин и выступов до 12 мкм, а также их глубины и высоты соответственно. На поверхности имеются чешуйчатые наплывы размером до 15 мкм, а также области локального разрушения керамики, образующие цепочки длиной 50 мкм. Толщина t_1 увеличивается до 1,2 мкм, t_2 до 2,5 мкм.

Глубина шлифования меньше влияет на морфологию обработанной поверхности Si_3N_4 -керамики по сравнению с другими параметрами режима. Установлено, что при шлифовании при $t = 0,01$ мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) формируется поверхность со сглаженным рельефом, который характеризуется присутствием пологих впадин и выступов шириной до 5 мкм. На поверхности имеются изолированные области локального разрушения и чешуйчатые наплывы размером 6 мкм. Исходную структуру керамики покрывает слой со следующими параметрами: t_1 до 0,4 мкм, t_2 до 0,9 мкм. При увеличении глубины шлифования до $t = 0,03$ мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) возрастает ширина впадин и выступов до 7 мкм с одновременным увеличением их глубины и высоты. Число и размеры чешуйчатых наплывов практически не изменяются. Длина цепочек, образованных областями локального разрушения керамики, достигает 30 мкм. Толщина t_1 не превышает 0,9 мкм, t_2 2 мкм.

После шлифования с наибольшей глубиной $t = 0,05$ мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) толщина t_1 не превышает 1,2 мкм, а t_2 2,3 мкм. Ширина впадин и выступов достигает 7 мкм с одновременным повышением их глубины и высоты. Увеличение числа n размеров чешуйчатых наплывов не изменяется по сравнению с предыдущим режимом шлифования. При этом развитость рельефа несколько возрастает за счет роста числа образовавшихся областей локального разрушения керамики, соединяющихся в цепочки длиной до 40 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение $S_{\text{пр}}$ от 5 до 15 м/мин, $S_{\text{поп}}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход и t от 0,01 до 0,05 мм при плоском алмазном шлифовании Si_3N_4 -керамики (РКС22) приводит к возрастанию Ra в 1,4–1,6

раза в продольном направлении и в 1,1–1,2 раза в поперечном. При этом W_a возрастает в 2, 2,3 и 2,6 раза в указанных диапазонах соответственно. Морфология шлифованной поверхности образцов РКС22 характеризуется чередующимися впадинами и выступами, причем на поверхности выступов формируются области локального разрушения керамики, соединяющиеся в вытянутые цепочки. На поверхности впадин также образуются чешуйчатые наплывы. Параметры режима шлифования существенно влияют на размеры и число этих элементов морфологического рисунка поверхности Si_3N_4 -керамики. Ин-

тенсификация режима шлифования приводит к увеличению ширины впадин и выступов, их глубины и высоты, а также числа и размеров чешуйчатых наплывов и размеров областей локального разрушения керамики. При шлифовании Si_3N_4 -керамики образуется пластически деформированный слой, толщина которого увеличивается при интенсификации режима.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Библиографический список

1. **Zhu, Xinwen.** Effects of processing method and additive composition on microstructure and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics / *Xinwen Zhu, You Zhou, Kiyoshi Hirao* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26. — P. 711–718.
2. **Zheng, Guangming.** Thermal shock and thermal fatigue resistance of Sialon- Si_3N_4 graded composite ceramic materials / *Guangming Zheng, Jun Zhao, Chao Jia* [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2012. — Vol. 35. — P. 55–61.
3. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / *В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров* [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.
4. **Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, M. Yu. Fedorov* [et al.] // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
5. **Döblinger, M.** Structural and compositional comparison of Si_3N_4 ceramics with different fracture modes / *M. Döblinger, G. B. Winkelmann, C. Dwyer* [et al.] // Acta Materialia. — 2006. — Vol. 54. — P. 1949–1956.
6. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.
7. **Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.
8. **Xie, Zong-Han.** Role of microstructure in the grinding and polishing of α -sialon ceramics / *Zong-Han Xie, Robert J. Moon, Mark Hoffman* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 2351–2360.
9. **Кузин, В. В.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov* // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.
10. **Кузин, В. В.** Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.
11. **Кузин, В. В.** Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / *V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.
12. **Кузин В.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / *V. Kuzin* // Key Engineering Materials. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
13. **Liu, Wei.** Effects of grinding parameters on surface quality in silicon nitride grinding / *Wei Liu, Zhaozhui Deng, Yuanyuan Shang, Linlin Wan* // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, Part B. — P. 1571–1577.
14. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
15. **Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.
16. **Huang, Changming.** Study on friction characterization and wear-resistance properties of Si_3N_4 ceramic sliding against different high-temperature alloys / *Changming Huang, Bin Zou, Yanan Liu* [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 17210–17221.
17. **Кузин, В. В.** Влияние режимов алмазного шлифования на триботехнические характеристики керамики на основе оксида алюминия / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев* // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.
18. **Kuzin, V. V.** Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev* // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.
19. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 65–70.
20. **Kuzin, V. V.** Roughness of high hardness ceramic correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3 -ceramic surface condition / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 388–393.
21. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.
22. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 60–65. ■

Получено 27.12.16

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,
С. Н. Григорьев, 2017 г.

Д. Э. Н. **А. Н. Сёмин**¹, Д. Э. Н. **Ю. Р. Лутфуллин**², К. Э. Н. **М. М. Кислицкий**³,
К. Э. Н. **Г. М. Мурзагалина**³ (✉)

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

² Стерлитамакский филиал «Башкирский государственный
университет», г. Стерлитамак, Башкортостан

³ ГНУ ВНИОПТУСХ «ГНУ Всероссийский научно-исследовательский
институт организации производства, труда и управления
в сельском хозяйстве», Москва, Россия

УДК 666.76.001.8:351.82

ОГНЕУПОРНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ КАК ОСНОВА РАЗВИТИЯ МОНОПРОФИЛЬНЫХ И СЕЛЬСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

Функционирование предприятий огнеупорной промышленности России осуществляется на территориях муниципальных образований, в основном сельского и монопрофильного типа. Рассмотрена основа развития муниципальных образований посредством анализа социально-экономического значения предприятий огнеупорной промышленности. Предложен показатель оценки качества взаимодействия руководства градообразующих предприятий и органов местного самоуправления, являющийся основой взаимного развития.

Ключевые слова: огнеупорная промышленность, сельские территории, моногорода, виртуальная прибыль.

Огнеупорная промышленность в силу специфики производимой продукции характеризуется как часть строительной отрасли, но ее влияние на экономику и социальное развитие территорий определяется показателями работы, в первую очередь металлургии.

Металлургия — одна из наиболее развитых отраслей в российской экономике. Металлургическая отрасль занимает второе место после нефтегазовой промышленности. В целом в Российской Федерации функционирует около 28000 различных организаций, связанных с металлургическим производством (в том числе и организаций, связанных с добычей и обработкой драгоценных металлов). По статистике, один рабочий, занятый в производстве стали, обеспечивает 25 рабочих мест в смежных отраслях экономики. На конец 2014 г. в металлургической промышленности РФ было занято около 2,2 % всех трудящихся страны, что в количественном эквиваленте составляет 955 тыс. человек. Следует отметить, что численность работников в этой сфере каждый год уменьшается. Связано это в первую очередь с автоматизацией отрасли и реорганизацией предприятий. Средняя заработная плата в отрасли по итогам 2014 г. составляла чуть менее 48 тыс. руб.

Доля металлургической отрасли в ВВП страны составляет 4,7 %, при этом доля металлургического производства в промышленности России равна 12 %. Предприятия металлургии используют около 20 % электроэнергии от общепромышленного уровня, а доля металлургической отрасли в грузовых железнодорожных перевозках составляет 18,8 % [1].

Производимые на территории Российской Федерации виды огнеупоров и регионы расположения таких производств представлены в табл. 1. Производство огнеупоров по объему продукции, численности рабочих, капиталовложениям и другим показателям не может быть отнесено к числу основных отраслей промышленности, но для некоторых из них, как, например, для металлургии, оно имеет исключительное значение. Это определяется тем, что выпускаемая огнеупорными предприятиями продукция является необходимой составной частью основных фондов ведущих отраслей промышленности, без которой невозможно осуществление ряда производственных процессов. Огнеупорные материалы являются основой современных доменных, мартеновских, медеплавильных, цементнообжигательных, стекловаренных и других печей ряда отраслей промышленности. Исходя из этого, огнеупорную промышленность можно определить как совокупность производственных предприятий, вырабатывающих продукцию, используемую главным образом для эксплуатации, ремонта и строительства тепловых агрегатов в промышленности и других отраслях народного хозяйства [2].



Г. М. Мурзагалина
E-mail: davidovtrans@mail.ru

Таблица 1. Виды огнеупоров, производимых на территории Российской Федерации

Огнеупоры	Регион добычи и производства огнеупоров
Динасовые	Свердловская обл. и др.
Магнезиальные	Мурманская обл., Санкт-Петербург, Липецкая обл., Москва, Воронежская обл., Белгородская обл., Ростовская обл., Свердловская обл., Челябинская обл., Красноярский край и др.
Шамотные	Санкт-Петербург, Липецкая обл., Москва, Оренбургская обл., Тульская обл., Воронежская обл., Белгородская обл., Свердловская обл., Челябинская обл. и др.
Высокоглиноземные	Санкт-Петербург; Липецкая обл., Москва, Тульская обл., Воронежская обл., Белгородская обл., Ростовская обл., Самарская обл., Свердловская обл., Челябинская обл., Кемеровская обл. и др.
Карбидкремниевые	Санкт-Петербург, Тульская обл., Воронежская обл., Волгоградская обл., Владимирская обл., Свердловская обл., Челябинская обл. и др.
Корундомуллитциркониевые	Москва и др.
Доломитовые	Ульяновская обл. и др.
Хромитовые	Белгородская обл., Ростовская обл., Свердловская обл. и др.
Бадделеитокорундовые	Москва и др.
Диатомитовые	Ульяновская обл. и др.
Теплоизоляционные	Санкт-Петербург, Москва, Самарская обл., Свердловская обл. и др.

Рассматривая отрасль огнеупоров, необходимо включать в исследование не только предприятия их добычи и производства, но и предприятия — потребители данной продукции, так как их производственный процесс зависит от использования огнеупоров и определяет влияние отрасли на экономику страны и социально-экономическое развитие монопрофильных и сельских территорий. Основные предприятия, расположенные в Российской Федерации, являющиеся основными потребителями и производителями различных видов огнеупоров*, представлены ниже

Машиностроительные предприятия с собственным литьем

Оленегорский механический завод	(Мурманская обл.)	Волжский подшипниковый завод	(Волгоградская обл.)
Севмаш	(Архангельская обл.)	Донпрессмаш	(Ростовская обл.)
ССМ-Тяжмаш	(Липецкая обл.)	Бежикский сталелитейный завод	(Брянская обл.)
ЧМПЗ	(Липецкая обл.)	Муромский стрелочный завод	(Владимирская обл.)
Автодизель	(Ярославская обл.)	Буммаш	(Республика Удмуртия)
Электростальский ЗТМ	(Москва)	Уралвагонзавод	(Свердловская обл.)
Волжский ЭМЗ	(Ивановская обл.)	Уралмаш	(Свердловская обл.)
МК ОРМЕТО-ЮУМЗ	(Оренбургская обл.)	АЗ Урал	(Челябинская обл.)
Тяжпромарматура	(Тульская обл.)	ЧТЗ Урал	(Челябинская обл.)
Тяжпрессмаш	(Рязанская обл.)	ФНПЦ Станкомаш	(Челябинская обл.)
Оскольский ЗММ	(Белгородская обл.)	Курганмашзавод	(Курганская обл.)

Электросталеплавильное производство

ОМЗ-Спецсталь	(Санкт-Петербург)	АВ-Сталь	(Московская обл.)
Ярцевский литейно-прокатный завод	(Смоленская обл.)	Волга-Фэст	(Волгоградская обл.)
Череповецкий МК	(Липецкая обл.)	Красный Октябрь	(Волгоградская обл.)
МЗ Электросталь	(Москва)	Волжский ЭМЗ	(Волгоградская обл.)
МЗ Серп и Молот	(Москва)	Азовэлектро-сталь	(Ростовская обл.)
Уральская сталь	(Оренбургская обл.)	Ростовский ЭМЗ	(Ростовская обл.)
НЛМК-Калуга	(Калужская обл.)	Тихорецкий МЗ	(Краснодарский край)
ОЭМК	(Белгородская обл.)		
МЗ Камасталь	(Пермский край)		

Абинский ЭМЗ	(Краснодарский край)	МЗ им. Серова	(Пермский край)
Новороссметалл	(Краснодарский край)	НСММЗ	(Свердловская обл.)
Армавирский МЗ	(Краснодарский край)	СевТЗ	(Свердловская обл.)
СтавСталь	(Ставропольский край)	Ашинский МЗ	(Челябинская обл.)
Кулебакский ЭМЗ	(Владимирская обл.)	Златоустовский МЗ	(Челябинская обл.)
ВКМ-Сталь	(Республика Мордовия)	ММК	(Челябинская обл.)
Ижсталь	(Республика Удмуртия)	Челябинский МК	(Челябинская обл.)
Северсталь-Сортовой завод Балаково	(Волгоградская обл.)	Тюменский ЭМЗ	(Тюменская обл.)
		АМК СибСталь	(Новосибирская обл.)
		Амурметалл	(Хабаровский край)

Мартеновское производство

Петросталь	(Санкт-Петербург)	Омутнинский МЗ	(Кировская обл.)
Уральская сталь	(Оренбургская обл.)	ВМЗ	(Владимирская обл.)
ММК им. Ильича	(Ростовская обл.)	Чусовской МЗ	(Пермский край)
Азовсталь	(Ростовская обл.)	ММК	(Челябинская обл.)
Таганрогский МЗ	(Ростовская обл.)	Гурьевский МЗ	(Кемеровская обл.)

Кислородно-конвертерное производство

Череповецкий МК	(Липецкая обл.)	ЕвразНТМК	(Свердловская обл.)
ММК им. Ильича	(Ростовская обл.)	Челябинский МК	(Челябинская обл.)
Азовсталь	(Ростовская обл.)	ММК	(Челябинская обл.)
НЛМК	(Липецкая обл.)	ЕвразОбъединенный ЗСМК	(Кемеровская обл.)

Доменное производство

Тулачермет	(Тульская обл.)	ЛМЗ Свободный	(Липецкая обл.)
Косогорский МЗ	(Тульская обл.)	Сокол	

Предприятия цветной металлургии

Алкоа Металлург Рус	(Ростовская обл.)	Алкоа СМЗ	(Самарская обл.)
Кировский ЗОЦМ	(Кировская обл.)	РЗОЦМ	(Свердловская обл.)
Кольчугцветмет	(Владимирская обл.)	КУМЗ	(Свердловская обл.)
		ГМК Норильский никель	(Красноярский край)

Цементное производство

ЦЕСЛА	(Санкт-Петербург)	Пикалевская сода	(Ленинградская обл.)
Пикалевский цемент	(Ленинградская обл.)	Савинский цементзавод	(Архангельская обл.)

Угловский цементный завод	(Новгородская обл.)	Строительные материалы	(Республика Башкортостан)
Южно-Уральская ГПК	(Оренбургская обл.)	Горнозаводскцемент	(Пермский край)
Новотроицкий цементный завод	(Оренбургская обл.)	Невьянский цементник	(Кировская обл.)
Тулацемент	(Тульская обл.)	Кировоградский завод промышленных смесей	(Кировская обл.)
Воскресенскцемент	(Московская обл.)	Сухоложцемент	(Свердловская обл.)
Щуровский цементный завод	(Саратовская обл.)	Староцементный завод	(Свердловская обл.)
Завод Ферзиково	(Тульская обл.)	Уралцемент	(Челябинская обл.)
Мальцовский портландцемент	(Брянская обл.)	Катавский цемент	(Челябинская обл.)
Михайловцемент	(Рязанская обл.)	Магнитогорский цементно-огнеупорный завод	(Челябинская обл.)
Серебрянский цементный завод	(Рязанская обл.)	Ачинский цемент	(Кемеровская обл.)
Липецкцемент	(Липецкая обл.)	Топинский цемент	(Кемеровская обл.)
Осколцемент	(Липецкая обл.)	Кузнецкий цементный завод	(Кемеровская обл.)
Подгорельский цементник	(Воронежская обл.)	Искитимцемент	(Новосибирская обл.)
Кавказцемент	(Ставропольский край)	Красноярский цемент	(Красноярский край)
Новоросцемент	(Краснодарский край)	Ангарскцемент	(Иркутская обл.)
Верхнебаканский цементный завод	(Краснодарский край)	ТимлюйЦемент	(Иркутская обл.)
Атакайцемент	(Краснодарский край)	Спасскцемент	(Приморский край)
Белгородский цемент	(Белгородская обл.)	Теплозерскцемент	(Хабаровский край)
Мордовцемент	(Республика Мордовия)		
Ульяновскцемент	(Ульяновская обл.)		
Вольскцемент	(Самарская обл.)		
Жигулевские стройматериалы	(Самарская обл.)		

Стекловые заводы

Смердомский стекольный завод	(Липецкая обл.)	AGC Flat Glass Kyn	(Московская обл.)
ВОСТЕК	(Тверская обл.)	Главербель Клин	(Московская обл.)
Бунковский экспериментальный завод	(Москва)	КСТ	(Московская обл.)
Пилкингтон Глас	(Москва)	ЗСТ	(Московская обл.)
Гардиан стекло Рязань	(Рязанская обл.)	Салаватстекло	(Республика Башкортостан)
Саратовстройстекло	(Саратовская обл.)	ССМ	(Ульяновская обл.)
Камышловский стеклоотарный завод	(Волгоградская обл.)	Рузаевский СЗ (Рузаевка)	(Республика Мордовия)
Астраханьстекло	(Астраханская обл.)	AGC Борский стекольный завод	(Нижегородская обл.)
Иристонстекло	(Республика Дагестан)	Красное Эхо	(Владимирская обл.)
Сан-Гобен Кавминстекло	(Ставропольский край)	Опытный СЗ	(Владимирская обл.)
Туймазыстекло	(Республика Башкортостан)	Эвис	(Владимирская обл.)
		ОСТ	(Омская обл.)

* Данные не являются окончательно исчерпывающими, возможны дополнения.

Значение огнеупорной промышленности в обеспечении социального развития определяется расположением предприятий отрасли — в основном в сельской местности и малых городах. Обеспечение устойчивого уровня производства,

проведение политики социальной ответственности предприятий огнеупорной промышленности определяют условия жизни на территориях, полностью зависящих от их налоговых отчислений и расходов на функционирование организаций социальной сферы. Правительством России определены критерии отнесения муниципальных образований Российской Федерации к монопрофильным (моногородам) и категории монопрофильных муниципальных образований Российской Федерации (моногородов) в зависимости от рисков ухудшения их социально-экономического положения (табл. 2).

Показатели, установленные Правительством России и представленные в табл. 2, устанавливают основные направления зависимости жизни на территории с работой градообразующего предприятия. Постановка проблемы преодоления монопрофильности муниципального образования на государственном уровне свидетельствует о критическом значении градообразующих предприятий для обеспечения социальной стабильности страны. Следует отметить, что монопрофильные города являются городами лишь с точки зрения правового регулирования. По факту такие территории необходимо относить к сельским, поскольку численность населения мала, часть работников проживают в близлежащих сельских поселениях и т. д.

Анализируя предприятия — основных потребителей и производителей огнеупорной продукции и сопоставляя их с перечнем монопрофильных муниципальных образований Российской Федерации [3] и картой «Огнеупоры СНГ 2016» [4], можно отметить, что монопрофильные муниципальные образования, имеющие на своей территории предприятия огнеупорной промышленности, расположены в сельской местности. Роль огнеупорной промышленности как основы развития монопрофильных и сельских территорий определяется реализацией предприятиями, входящими в ее состав, программ социальной защиты работников, поддержки молодых специалистов, диспансеризации, экологических программ и др. В связи с этим возникает необходимость согласовывать цели развития предприятия с целями развития муниципального образования. Уникальным опытом в этом направлении является взаимодействие руководства предприятия «Норильский никель» с администрацией г. Норильска. Опыт был изучен авторами в ходе научно-исследовательской экспедиции в марте 2016 г. Взаимодействие определяется согласованием содержания социальных программ «Норильского никеля» с профильными органами местного самоуправления и организацией общественного контроля работы муниципальных служб обеспечения качества жизнедеятельности населения г. Норильска.

Результатом исследования явились разработка показателя, позволяющего предприятию оце-

Таблица 2. Критерии отнесения муниципальных образований Российской Федерации (моногородов) и категории монопрофильных муниципальных образований Российской Федерации (моногородов) в зависимости от рисков ухудшения их социально-экономического положения [5]

Критерии	Категории
Муниципальное образование РФ признается монопрофильным (моногородом) в одном из следующих случаев: а) муниципальное образование соответствует одновременно следующим критериям: муниципальное образование имеет статус городского округа или городского поселения, за исключением муниципальных образований, в которых в соответствии с законом субъекта РФ находится законодательный (представительный) орган власти субъекта РФ; численность постоянного населения муниципального образования превышает 3 тыс. человек; численность работников одной из организаций (одного из филиалов юридического лица в муниципальном образовании или нескольких организаций), осуществляющих на территории муниципального образования один и тот же вид основной экономической деятельности или деятельность которых осуществляется в рамках единого производственно-технологического процесса) достигала в период 5 лет, предшествующих дате утверждения перечня монопрофильных муниципальных образований РФ (моногородов), предусмотренного пунктом 1 настоящего документа, 20 % среднесписочной численности работников всех организаций, осуществляющих деятельность на территории муниципального образования; осуществление одной из указанных организаций (одним из филиалов юридического лица в муниципальном образовании или нескольких организаций) деятельности по добыче полезных ископаемых (кроме нефти и газа), и (или) производству, и (или) переработке промышленной продукции;	К категории 1 относятся монопрофильные муниципальные образования РФ (моногорода) с наиболее сложным социально-экономическим положением (в том числе во взаимосвязи с проблемами функционирования одной из организаций (одного из филиалов юридического лица в муниципальном образовании или нескольких организаций), осуществляющих на территории муниципального образования один и тот же вид основной экономической деятельности или деятельность которых осуществляется в рамках единого производственно-технологического процесса) (далее — градообразующая организация), соответствующие не менее чем двум из следующих признаков: а) градообразующая организация муниципального образования прекратила производственную деятельность и (или) в отношении такой организации возбуждена процедура несостоятельности (банкротства); б) имеется информация о планируемом высвобождении работников градообразующей организации в количестве, превышающем 10 % среднесписочной численности работников такой организации; в) конъюнктура рынка и (или) развитие отрасли, в которой осуществляет деятельность градообразующая организация, оцениваются как неблагоприятные; г) уровень регистрируемой безработицы в муниципальном образовании в 2 раза и более превышает средний уровень безработицы по РФ; д) социально-экономическая ситуация в муниципальном образовании оценивается населением как неблагоприятная (по результатам социологических опросов, проводимых Федеральной службой охраны РФ)
б) муниципальное образование включено по состоянию на 1 января 2014 г. в перечень монопрофильных муниципальных образований РФ (моногородов) и относится к категориям 1 или 2 монопрофильных муниципальных образований РФ (моногородов) в зависимости от рисков ухудшения их социально-экономического положения	К категории 2 относятся монопрофильные муниципальные образования РФ (моногорода), которые не вошли в категории 1 и 3 таких муниципальных образований и (или) в которых имеются риски ухудшения социально-экономического положения, соответствующие одному из следующих признаков: а) имеется информация о планируемом высвобождении работников градообразующей организации в количестве, превышающем 3 % среднесписочной численности работников такой организации; б) уровень регистрируемой безработицы в муниципальном образовании превышает средний уровень безработицы по РФ
	К категории 3 относятся монопрофильные муниципальные образования РФ (моногорода) со стабильной социально-экономической ситуацией, соответствующие одновременно следующим признакам: а) градообразующая организация осуществляет производственную деятельность на территории муниципального образования; б) отсутствует информация о планируемом высвобождении работников градообразующей организации в количестве, превышающем 3 % среднесписочной численности работников такой организации; в) уровень регистрируемой безработицы в муниципальном образовании не превышает средний уровень безработицы по РФ; г) социально-экономическая ситуация в муниципальном образовании оценивается населением как благополучная (по результатам социологических опросов, проводимых Федеральной службой охраны РФ)

нить свой доход от вложений в социальную сферу, и открытое постоянное взаимодействие с местными органами власти. Таким показателем является виртуальная прибыль. Виртуальная при-

быль — это критерий социально-экономической эффективности развития территории (муниципального образования), представленная в стоимостном выражении. Виртуальная прибыль

организации W_p рассчитывается на основе показателя «Виртуальная прибыль организации» как разница между эффектом социально-экономического развития территории $|Y|$ и затратами на социально-экономическое развитие территории C :

$$(W_p) = |Y| - C.$$

Величина C рассчитывается как сумма расходов бюджета территории и расходов коммерческих и некоммерческих структур в рамках социальной деятельности. Для мониторинга могут быть взяты расходы одной из структур. Доход территории определяется исходя из официальных данных бюджета на год или официальных данных соответствующей администрации, в разбивке доходов по месяцам, из официальных данных о заработной плате населения, проживающего на данной территории, и расходов коммерческих и иных организаций на социальную сферу территории.

Расчет эффекта социально-экономического развития территории предполагает установление весов показателей, по каждому из которых необходимо находить среднее значение. Сумма весов всех показателей должна быть равна 1. В представленную модель предлагается включать следующие показатели: доход территории; уровень качества работы системы здравоохранения;

уровень качества работы системы образования; уровень качества работы системы культуры; уровень качества работы органов власти; уровень качества работы правоохранительных органов; уровень качества работы транспорта; уровень бытового качества жизни; уровень занятости населения; естественный прирост населения. Следует отметить, что прототип предлагаемого показателя «Виртуальная прибыль организации» был внедрен в рамках диссертационного исследования в системе потребительской кооперации. Предлагаемый показатель позволил провести мониторинг потребительских обществ и союзов Курганской, Челябинской, Свердловской и Тюменской областей Уральского федерального округа, а также оценить успешность взаимодействия органов управления потребительской кооперации с органами местного самоуправления и крупными предприятиями территории.

Таким образом, основой развития монопрофильных и сельских территорий, на которых осуществляет свою деятельность большая часть предприятий огнеупорной промышленности, является взаимосвязь планов развития предприятий и органов местного самоуправления. Важным направлением является разработка показателя, позволяющего оценить качество и успешность такого взаимодействия.

Библиографический список

1. Экономика России, цифры и факты. Часть 8. Металлургия [Электронный ресурс]. — Портал трейдеров. — URL: <http://utmagazine.ru/posts/10561-ekonomika-rossii-cifry-i-fakty-chast-8-metallurgiya> (дата обращения: 11.09.2016 г.).
2. План маркетинга ОАО «Комбинат «Магnezит» [Электронный ресурс]. — URL: <http://diplomba.ru/work/18027> (дата обращения: 11.09.2016 г.).
3. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 29.07.2014 г. № 1398-р «Об утверждении перечня монопрофильных муниципальных образований Российской Федерации (моногородов)» [Электронный ресурс]. — Официальный сайт Правительства Российской Федерации. — URL: <http://government.Ru/media/files/41d4f68fb74d798eae71.pdf> (дата обращения: 11.09.2016 г.).
4. СНГ. Огнеупоры СНГ 2016 [карты] : справочно-информационная карта / сост. и подгот. к печати

«Бренд сервис. Специальные проекты» в 2016 г. — М. : Бренд сервис. Специальные проекты, 2016.

5. Постановление Правительства Российской Федерации от 29.07.2014 г. № 709, г. Москва «О критериях отнесения муниципальных образований Российской Федерации к монопрофильным (моногородам) и категориях монопрофильных муниципальных образований Российской Федерации (моногородов) в зависимости от рисков ухудшения их социально-экономического положения» [Электронный ресурс]. — Официальный сайт «Российской газеты». — URL: <https://rg.ru/2014/08/01/kriterii-site-dok.html> (дата обращения: 11.09.2016 г.). ■

Получено 14.09.16

© А. Н. Сёмин, Ю. Р. Лутфуллин, М. М. Кислицкий, Г. М. Мурзагалина, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ЕАМС — Европейский конгресс
по высокотехнологичным материалам**

г. Стокгольм, Швеция 22–24 августа 2017 г.

www.vbripress.com/eamc



ABSTRACTS

UDC 666.76:[621.746.047:669.18.046.518

Steel flow control technology and the refractory structure development for the immersion nozzle–continuous casting mold system

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Mel'nichuk E. A., Tochilkin Victor V. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 5–8.

The updated design of the efficient working surface for the immersion nozzle is developed in the article. The new immersion nozzles being installed in the continuous casting molds allowed to reduce the turbulence, the steel flow velocity, and the vortex effect on the metal meniscus. As a result the mould flux particles which cover the metal meniscus don't draw into the slab. This provided the effective steel flow formation in the continuous casting mold and created the condition for improvement in the metal quality. Ill. 6. Ref. 12.
Key words: CCM, tundish, continuous casting mold, non-metallic inclusions (NI), mould flux (MF).

UDC 666.762.3:66.041.57.043.1

The development of new refractory materials for the cement industry's rotary kilns

Aksel'rod L. M., Pitsic O. N., Maryasev I. G., Maryaseva O. A., Ustinov V. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 10–14.

The dynamic simulation procedure was described for the modeling study of the clinker resistance periclase-spinel refractories manufactured by the «Magnezit» Group. The refractory's microstructure was investigated after the testing and the resistance level of the new kind of the refractories against the corrosion agent was defined. Ill. 7. Ref. 5. Tab. 2.
Key words: periclase-spinel refractory, rotary cement kiln, resistance against clinker.

UDC 622.367.8:66.042.27

Analytical model for the vermiculite absorbing and reflecting ability under the condition of heat emission

Zvezdin A. V., Bryanskikh T. B., Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 15–20.

The method was regarded for the absorbing and reflecting ability assessment of the single vermiculite grain and of the dense one-layer bloating vermiculite block on a plane under the condition of heat emission. The burning procedure and the mechanical transformation of the vermiculite can be divided into steps on base of the experimental dehydration dependence. For each step the authors determine the average absorbing and reflecting ability judging from the idealized representation that the grain's side faces completely absorb the radiation energy from the heating elements due to their flake structure, and the grain's end faces completely reflect the radiation energy. Based on the weighted average values of both the grain's and the vermiculite block's optical properties the final static optical model of the vermiculite array was developed. Ill. 7. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: vermiculite, absorbing and reflecting ability, emissivity factor, vermiculite flow static optical model.

UDC 666.3:620.22-419.8]:[666.762.091+666.3.032.65

Ceramic materials preparation on base of TiC–W₂C–Co be means of self-propagating high-temperature synthesis extrusion (SHS-extrusion) method

Bazhin P. M., Saveliev A. S., Stolin A. M., Aborkin A. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 21–24.

The article is dedicated to the technological considerations

of the electrode TiC–Co materials which are dispersion strengthened by tungsten carbide particles, which form out of the initial tungsten and soot components in the course of the synthesis and spread uniformly throughout the sample volume under extrusion. Ill. 4. Ref. 8. Tab. 2.

Key words: SHS-extrusion, dispersion strengthened hard-alloyed particles, electrode, tungsten carbide.

UDC 665.94:666.368

Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 3. Evolution of the organic-inorganic complexes development for the low-temperature synthesis of additional anti-oxidizing nanoparticles and their efficiency

Semchenko G. D., Shuteeva I. Yu., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 25–32.

It was shown that the organic-inorganic complex $(-CH_3)-(SiO_2)_n$ which appears in the course of the silicon alkoxide heating and of the thermal destruction of its gels can be used at low temperature to synthesize SiC nanoparticles which can be available as an anti-oxidant for the PC-refractories. It was proposed to use the phenol-formaldehyde resin (PFR) modified by the silicon alkoxide and by its gels which will allow to create organic-inorganic complex $(-CH_3)-(SiO_2)_n$ with large carbon content. This will increase the SiC synthesizing on base of the carbon bond. The Ni precursor introducing (which is the additional anti-oxidant) creates even more complicated organic-inorganic complex. The using of the $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ together with Al improves the PC-refractories service performance. It was established that with the complex anti-oxidant $Al + SiC + Ni(NiO)$ the oxidation resistance of these refractories increases. Ill. 7. Ref. 27.

Key words: periclase-carbonaceous (PC) refractories, anti-oxidant, phenol-formaldehyde resin (PFR), organic-inorganic complexes $(-CH_3)-(SiO_2)_n$, $(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$.

UDC 661.8...61+546.281'261]:66.091

Ultra-high-temperature ZrB₂–SiC ceramics: the preparation and general properties

Sokolov P. S., Arakcheev A. V., Mikhail'chik I. L., Plyasunkova L. A., Tkachev A. V., Anuchin S. A., Kordo M. N., Lanin A. V., Zabezhailov A. O., Kelina I. Yu., Rusin M. Yu. // *New Refractories*. — 2017. — No 1. — P. 33–39.

Out of the commercially-available powders by means of the hot pressing the dense ZrB₂–SiC ceramics with various additions (Si₃N₄, TiSi₂, ZrSi₂, MoSi₂) was obtain in the article. Its macro-prototypes were used to measure the general physical and mechanical properties: the ultimate static three-point bending strength at the room temperature was found to be 400–600 MPa, the Vickers micro-hardness up to 15 hPa, the critical stress intensity factor up to 5,9 mPa·m^{1/2}. The average thermal coefficient of linear expansion, heat and temperature conductivity, and the oxidation resistance in the wide temperature range were determined. All characteristics in the whole testify that the obtained ceramics is up to those reported in the literature. Ill. 5. Ref. 18. Tab. 2.

Key words: ultra-high-temperature ceramic materials (VHTCM), ZrB₂–SiC ceramics, hot pressing (HP), zirconium diboride, silicon carbide.

UDC 546.281'171-127]:66.091

The preparation of highly-porosity materials on base of silicon nitride

Gilev V. G. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 40–47.

The brief review is given for the present methods of the high-porosity materials preparation out of silicon nitride. The method was regarded which is based on the solidification of the previously prepared thermoplastic slurry with thixotropic rheological properties. Different combinations of the thermal and mechanical effects in the course of the chipped constituent's consolidation can lead to various porosity distributions over the volume of the produced items. Ill. 7. Ref. 41. Tab. 2.

Key words: reaction-sintered silicon nitride (RSSN), thermoplastic slurry, consolidation of the previously prepared constituents, highly-porosity cellular materials (HPCM).

UDC 666.762.32-127:666.368].001.5(510)

Effects of blowing agent addition on the structure and properties of magnesia porous material

Meiting L., Xudong L., Guodong Z., Zhipeng X., Lin Z., Hui-gang J. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 48–53.

Magnesia porous material was prepared with main raw materials including of flotation tailing of magnesite, fused magnesia and additives involving sodium hexametaphosphate, sodium citrate and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder. The suspension of magnesia porous material was prepared with foaming sodium dodecyl sulfate (SDS) and foam stabilizing dextrin. Magnesia porous material was produced through the process including slip casting, curing, drying and sintering. The effects of blowing agent addition on the properties of mixed suspension, the physical performance and sectional microstructure of specimens after sintering were studied. The results showed that the tested suspension was the pseudoplastic fluid. With the increment of the blowing agent content, the apparent porosity of sintered specimens increased, and the thermal conductivity decreased. The presence of local agglomerates became less and smaller; the pore size increased, and the size of grains and distribution of pores became more uniform. Ill. 5. Ref. 17. Tab. 3.

Key words: magnesite flotation tailings; magnesite porous materials; blowing agent; pseudoplastic behavior.

UDC 666.762.16-127:666.368].001.5(82)

Porous texture of a ceramic material made with pore formers agents

Mocciaro A., Lombardi M. B., Scian A. N. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 54–57.

Porous ceramic materials have high permeability, high surface area, high thermal shock resistance, and others, that make it interesting for various applications in filters, membranes, support for catalytic reactions, etc. One way to produce high porosity is to add organic substances as pore-forming agents. The porosity (open and close), its distribution and the size and shape of the pores obtained are related to the nature, size and morphology of the pore-forming agent. In this study the effect of three different types of coal on the porosity of a ceramic make it with clay and chemical precursor was studied. Carbonaceous materials were characterized by XRD. The closed and open porosity, density and microstructure of the ceramics materials obtained were evaluated by Mercury intrusion porosimetry, archimedes method, scanning electron microscope (SEM), optical microscope and micro-computed tomography. Ill. 6. Ref. 8. Tab. 2.

Key words: ceramic materials, porous texture, pore formers agents, coals.

UDC 666.762.3-127.001.5

The investigation of the permeable ceramics' porous structure by means X-Ray micro-tomography

Tarasovskii V. P., Krasnii B. L., Koshkin V. I., Borovin Yu. M., Vasin A. A., Smirnov A. D. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 58–62.

The results of the porous structure investigation are given for the permeable ceramics' obtained out of the narrow-graded electro corundum F240 powder with differently shaped particles by the method of computer micro-tomography. The grid-scale models were build for the ceramics samples pore space. The size distributions were calculated for the pore radii, pore volumes, the channels lengths and diameters. The different permeability of the electro corundum samples' made out of the powders with diverse crystal shapes was explained on base of the obtained numerical values for pores and channels. Ill. 6. Ref. 7. Tab. 5.

Key words: permeable ceramics, porous structure, electro corundum, grid-scale model, X-Ray micro-tomography.

UDC 661.66:620.22-419.18].017:539.218

The coke pitch's modification influence on the carbon-carbon composite material's density

Nasibulin A. V., Antipov E. A., Beilina N. Yu., Dogadin G. S., Makarov N. A. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 63–66.

The investigating results are given for the influence of the coke pitch's nano-modification on the structural frame's density of the carbon-carbon engineering materials. It was established that the carbon nanomaterials introducing into the coke pitch promotes the forming of the higher condensed structures with elevated thermal stability. It was demonstrated that the billets on base of modified coke pitch are more dense than those on base of the initial coke pitch. Ill. 1. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: coke pitch, carbon-carbon engineering materials (CCEM), carbon nano-tubes (CNT), carbon structural frames' impregnation.

UDC 666.3:546.28'171]:[621.923.4:621.921.34

Correlation between the diamond grinding condition and the Si_3N_4 -ceramics surface state

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 67–70.

The investigating results are given for the influence of the diamond wheel flat grinding conditions on the Si_3N_4 -ceramics surface state. The correlation was established between the grinding depth, longitudinal and transverse motions and the roughness, waviness, the processed surface morphology and the Si_3N_4 -ceramics surface layer structure. Ill. 3. Ref. 16.

Key words: grinding, Si_3N_4 -ceramics, roughness, waviness, ceramics surface layer morphology.

UDC 666.76.001.8:351.82

The refractory industry as the development basis of the single-industry municipalities and rural regions

Semin A. N., Lutfullin Yu. R., Kislitskii M. M., Murzagalina G. M. // New Refractories. — 2017. — No 1. — P. 71–75.

The Russian refractory enterprises mostly operate at the territory of single-industry and rural municipalities. The development basis of the municipal settlements is regarded in the article by means of the analysis of the refractory works social and economic significance. The criterion was proposed for the estimation of the quality of the cooperation between the city-forming enterprise administration and the city local government, which is background of the mutual development. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: refractory industry, rural areas, one-company towns, virtual profit.