КОВЫЕ ISSN 1683-4518 КОВЫЕ И ПОВИНИИ ПО ИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- Огнеупоры в тепловых агрегатаж
 - Сырьевые материалы 🖌
 - Производство и оборудование
 - Теппотехника
- Научные исспедования и разработки
 - Экопогия
 - Качество и сертификация





Основан в апреле 2002 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

> ИЗДАТЕЛЬ ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

№ 4 АПРЕЛЬ 2017

редакционная коллегия					
	Главный редактор КАЩЕЕ Зам. главного редактора АІ	В И. Д. КСЕЛЬРОД Л. М.			
БЕЛЕНЬКИЙ А. М. БЕЛЯКОВ А. В. ВЕРЕЩАГИН В. И. ВИСЛОГУЗОВА Э. А. ВОРОНИНА О. Б. ГОРБАНЕНКО В. М. ГОРОХОВСКИЙ А. В. ГОРОХОВСКИЙ А. М. ГРИШПУН Е. М. ДАВЫДОВ С. Я. ДОРОГАНОВ В. А. КАЛЕНДА А. В. КУЗНЕЦОВ Д. В.	ЛУКИН Е. С. МОЖЖЕРИН В. А ОДЕГОВ С. Ю. ПЕРЕПЕЛИЦЫН Н ПИВИНСКИЙ Ю. ПЫРИКОВ А. Н. СМИРНОВ Л. А. СОКОВ В. Н. СОКОЛОВ В. А. СОСКОВЕЦ О. Н. СТОЛИН А. М. СУВОРОВ С. А. СУЗДАЛЬЦЕВ Е. Р	ФОМИЧЕВ М. С. . ШЕВЧИК А. П. ШЕШУКОВ О. Ю. 3. А. ШУБИН В. И. E. ЮРКОВ А. В. ————————————————————————————————————			
КУРУНОВ И.Ф. ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ТАРАСОВСКИЙ В. ФИЛОНОВ М. Р.	П. WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)			
Научные редакторы <i>Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына</i> Художник-дизайнер <i>Т. П. Кошкина</i> Компьютерная верстка <i>Т. П. Кошкиной</i> Корректор <i>Ю. И. Королёва</i> Журнал зарегистрирован Федеральной службой Адрес редакции: по надзору в сфере связи, информационных 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217) технологий и массовых коммуникаций. Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82 Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г. Е-mail: <u>ogneupor@imet.ru</u> , <u>ognemet@misis.ru</u>					
Craтьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Refractories and Industrial Ceramics» , издаваемом международным информационно-издательским консорциумом «Springer» Crate Structure					
для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) – в международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded). Ответственность за достоверность информации в публикуемых материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели. Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов опубликованных материалов					

- © ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2017 г. —

на свойства материалов, полученных на основе ВКВС сме-

Современные

Поздравляем юбиляра

содержание

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Безаварийная кон-

Эвайс Э. М. М., Эльсаадани Р. М., Ахмед А. А., Шалаби

Н. Х., Аль-Анадули Б. Э. Х. Теплоизоляционные огнеу-

порные изделия из шлама водоочистной станции и золы

рисовой шелухи.....7

Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Чевычелов А. В., Валуев

А. Г., Поморцев С. А. Периклазоуглеродистые огнеупоры,

сформованные новым способом......17

Гаршин А. П., Кулик В. И., Матвеев С. А., Нилов А. С.

армированных композиционных материалов с керамиче-

ской огнеупорной матрицей (Обзор)......20

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Гороховский А. М.,

Остряков Л. В. Исследования в области получения формо-

ванных и неформованных огнеупоров на основе высокогли-

ноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

технологии получения волокнисто-

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Н., Юдин А. Г. Исследование процесса образования карбида гафния на углерод-углеродном композиционном материале в системе HfCl₄-CH₄-Ar......44

ЭКОЛОГИЯ

Аверкова О. А., Логачёв К. И., Грицкевич М. С., Логачёв А. К. Аспирация аэрозоля в тонкостенный отсос-раструб при набегающем потоке. Часть 1. Разработка математической модели и вычислительного алгоритма расчета.......60

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

CONTENTS

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

RAW MATERIALS

Ewais E. M. M., Elsaadany R. M., Ahmed A. A., Shalaby N. H., Al-Anadouli B. E. H. Insulating refractorybricks from the water treatment sludge and rice husk ash......7

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Congratulations

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

ECOLOGY

QUALITY AND SERTIFICATION

Krasnii B. L., Marinina T. S. The using of «Konstanta Ts	-2»
device for the qualitative determination of the ceramic por	ous
coatings' strength	.65

К. т. н. В. В. Словиковский, А. В. Гуляева (🖂)

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

УДК 669.531.5:66.043.1 БЕЗАВАРИЙНАЯ КОНСТРУКЦИЯ ФУТЕРОВКИ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ ВЕЛЬЦ-ПЕЧЕЙ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

По результатам работы изучены причины образования крупных настылей. Исследован ряд высокотемпературных огнеупоров магнезиального состава, обладающих наименьшей пропиткой реагентами плавки, высокими температурой службы и абразивоустойчивостью. Установлено, что наиболее стойким огнеупором к реактивам является периклазохромитовый плавленый огнеупор с повышенным содержанием Cr₂O₃ (ПХПП). Выбрана зона применения ПХПП и установлено сочетание участков огнеупоров ПХПП и ПХС. Изучена теплопроводность огнеупоров ПХС и ПХПП. Испытания показали отсутствие образования настылей в реакционной зоне, увеличение стойкости футеровки вельц-печей на Усть-Каменогорском свинцовоцинковом и Лениногорском полиметаллическом комбинатах в 1,6–1,8 раза.

Ключевые слова: периклазохромит, плавленый огнеупор, пропитка огнеупора, термостойкость, высокотемпературный клей, настыль, коррозия, эрозия.

Нающихся печей является футеровок вращающихся печей является футеровка вельцпечей из-за жестких условий эксплуатации: высокой температуры (1400–1500 °C), агрессивности шихты (большое количество FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, Pb, Zn и др.), низкой вязкости жидкого расплава, наличия газообразной фазы Pb, Zn. Как показала практика, нецелесообразно применение в вельц-печах футеровок, удовлетворительно работающих во вращающихся цементных печах. Для футеровки вельц-печей необходимо применять огнеупорные изделия марок ПХС, XПТ, ПХП и др.

Цель настоящей работы: ликвидация аварийных ситуаций, которые вызывают настыли, возникающие вследствие пропитки огнеупорных изделий реагентами шихты; исследование огнеупоров, имеющих минимальную пропитку реагентами плавки; увеличение стойкости футеровки вельц-печей большого диаметра.

Футеровка любой вельц-печи — наиболее ответственная часть ее конструкции (рис. 1). От качества футеровки зависят продолжительность кампании и основные технико-экономические показатели передела. Так, в настоящее время длительность кампании составляет от 1 до 3 мес, вследствие чего требуется проведение частых ремонтов с использованием большого количества дорогостоящих огнеупорных материалов и применением значительной доли ручного труда каменщиков высшей квалификации.



Основные причины малой стойкости футеровок вельц-печей:

 коррозионный износ в результате химического взаимодействия реагентов шихты с огнеупорными материалами в процессе эксплуатации;

 – абразивный износ, вызываемый большим количеством перерабатываемой шихты;

– скалывание огнеупорных изделий из-за переменных тепловых нагрузок и большой скорости разогрева и охлаждения кладки, а также возникновения зональности огнеупорных изделий вследствие пропитки их реагентами расплава шихты на глубину до 150 мм. На границе зон образуются параллельные рабочей поверхности кладки трещины из-за различных температурных коэффициентов линейного расширения зон огнеупора (рис. 2);

 образование в реакционной зоне настылей массой до 1500 кг вследствие пропитки футеровки легкоплавкими составляющими шихты с последующим отрывом настылей от кладки, что приводит к разрушению выходной части печи,



Рис. 1. Однослойная футеровка вельц-печи большого диаметра



Рис. 2. Зависимость напряжения о от деформации є в периклазохромитовом огнеупоре ПХС до и после службы в вельц-печах при различных температурах (указаны на кривых, °C): - - - - огнеупор до службы; - - - наименее измененная зона; - - рабочая и переходная зоны

а иногда к обрыву загрузочных пересыпных устройств.

Для увеличения стойкости футеровки необходимо было изучить поведение различных высокостойких огнеупорных изделий применительно к условиям службы во вращающихся печах, разработать составы и технологии изготовления специальных огнеупоров для вельц-печей, а также подобрать различные сочетания огнеупоров для футеровок и создать конструкции кладки для вельц-печей различных размеров. Были изучены свойства ряда огнеупоров, которые являются основополагающими при эксплуатации футеровки вращающихся печей (табл. 1).

Перспективными для уменьшения образования настылей являются огнеупоры ПХПП периклазохромитового состава из плавленого зерна, обладающие малой, в основном закрытой пористостью и высокой коррозионной стойкостью [1, 2] по сравнению с этими показателями традиционных спеченных огнеупоров периклазохромитового состава ПХС (см. рис. 2).

Поскольку огнеупоры обладают различными термостойкостью и способностью наращивать и удерживать настылеобразование, соотношение различных огнеупоров в футеровке следует подбирать в зависимости от температурного режима и скорости настылеобразования по длине реакционной зоны во время службы.

В первую очередь настылеобразование происходит в наиболее горячей подзоне реакционной зоны печи — с 15-20 по 45-50 м ввиду появления жидкой фазы. На этом участке следует устанавливать периклазохромитовые огнеупоры с плавленой тонкомолотой составляющей (ПХПП), обладающие меньшей смачиваемостью, повышенной шлакоустойчивостью к реагентам плавки. В результате происходит уменьшение объема настылей или они вообще не образуются.

Приведенные свойства огнеупоров ПХПП обусловлены наличием крупнокристаллических плавленых зерен в связке, размеры которых достигают 800-950 мкм, повышенным количеством прямых связей между зернами, число которых достигает 70 %, и пониженным содержанием силикатов в тонкомолотой составляющей (SiO₂ до 15 %, CaO до 2 %). В спеченных огнеупорах ПХС зерна достигают лишь размеров 50-80 мкм, количество силикатов составляют 5-10 % [3].

Плотная структура периклазохромитовых огнеупоров с плавленой тонкомолотой составляющей (ПХПП) и характер пор уменьшают смачиваемость их расплавом. Так, насыщенность переходной зоны огнеупоров марки ПХПП оксидами Fe₂O₃ и SiO₂ после службы в агрегатах 6–8 %, в аналогичной зоне огнеупоров магнезитохромитового состава марок МХЦ, XM и ПХС насыщенность этими оксидами 18–20 %. На первый начальный объем образования настыли влияет также толщина слоя огнеупора, насыщенного реагентами плавки. Обычно это толщина переходной и рабочей зон, размер которых зависит от смачиваемости и теплопроводности огнеупорного материала.

По границе переходной и наименее измененной зон при службе происходит скалывание

Огнеупор	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Термостойкость (1300–20 °С), водяные тепло- смены	Температурный коэффициент линейного расшире- ния, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Модуль упругости, 10 ³ МПа	Износоу- стойчивость, г/см ²	Скорость износа огнеу- пора, 10 ⁻² м/ч
ΧП	20-23	25-26	3–5	6,9	19,3	0,36-0,68	0,029
MXC	21-22	26-28	3–5	8,9	17,2	0,38–0,51	0,015
ПХС	16-20	30-34	4-6	9,5	12,5	0,4-0,9	0,012
ХПТ	18-20	25-30	6-8	9,1	14,6	0,2-0,29	0,011
ПХПП	14-15	39-42	3-4	10,0	11,4	0,18-0,20	0,010
МПМ	14–17	50-60	1–2	12,1	46,2	0,44-0,48	0,031

Таблица 1. Свойства огнеупорных изделий

ввиду разных температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) пропитанного и непропитанного огнеупоров. Скалывание огнеупора приводит к возникновению настылеобразования; чем больше толщина пропитанного слоя, тем интенсивнее настылеобразование и больше масса отслаивающейся «крицы». Так, толщина переходной и рабочей зон спеченных огнеупоров марки ПХС 50-80 мм, тогда как у огнеупоров марки ПХПП она колеблется от 2 до 8 мм.

Была исследована также теплопроводность ряда основных огнеупоров, в том числе ПХС, ПХПП (табл. 2). Огнеупоры ПХПП обладают меньшей теплопроводностью, чем огнеупоры ПХС. Таким образом, применение огнеупора ПХПП в футеровке реакционной зоны вельцпечи исключает образование настылей крупных размеров. Но применять огнеупоры ПХПП по всей длине футеровки реакционной зоны не имеет смысла по следующим причинам:

– на участке футеровки печи с 0 до 25 м наблюдаются скачкообразные перепады температур на рабочей части футеровки из-за наличия горячего материала в шихте и поступления холодного воздуха на футеровку. Охлаждение воздухом и нагрев футеровки вельц-печи материалом происходят циклично, перепад температур

на этом участке составляет 700-800 °C;

– огнеупор марки ПХПП имеет сравнительно низкий показатель термостойкости по сравнению с его величиной у спеченного огнеупора ПХС. Термостойкость огнеупора ПХПП 3-5 теплосмен, тогда как у спеченного огнеупора марки ПХС этот показатель 6-8 теплосмен. Высокая огнеупорность и низкая смачиваемость огнеупора ПХПП по сравнению с показателями ПХС в подзоне футеровки с 0 по 15-20 м не играет существенной роли ввиду отсутствия жидкой фазы из-за низкой температуры в данной зоне (700–800 °C), в то время как в наиболее горячем участке реакционной зоны температура 1350–1400 °C (рис. 3).

Стоимость огнеупоров ПХПП выше, чем огнеупоров ПХС, в 3-3,5 раза. Поэтому рационально выполнять футеровку реакционной зоны комбинированно из огнеупоров ПХПП и ПХС.

Например, для уменьшения настылеобразования на футеровке реакционной зоны вельцпечи при вельцевании шихты, состоящей из 70 % отвального шлака и 30 % цинкового гигрокека (наиболее тугоплавкая шихта), у которой температура плавления 1300–1350 °С и жидкая фаза образуется до 25–30-го м печи, целесообразно увеличить долю спеченных огнеупоров ПХС до соотношения 1 : 0,75.

При вельцевании шихты, состоящей из 70 % отвального шлака и 30 % тугоплавкой руды, например Николаевского месторождения, с температурой плавления 1400–1450 °С (наиболее легкоплавкая шихта), образование и наличие жидкой фазы смещается на 15 м по длине печи в сторону футеровки, выполненной из огнеупоров ПХС. Так как в зоне жидкой фазы целесообразно устанавливать огнеупоры ПХПП, обладающие



Рис. 3. Футеровка вельц-печи на основе плавленых и спеченных огнеупоров: 1 — кожух; 2 — огнеупоры ШЦУ-19; 3 — огнеупоры ПХС; 4 — огнеупоры ПХПП

|--|

Температура, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Средняя теплопро- водность, Вт/(м·К)	Температура, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Средняя теплопро- водность, Вт/(м·К)
	Огнеупор ХП			Огнеупор ПХС	
200	1,24–1,35	1,295 ± 0,055	200	3,31–3,33	$3,35 \pm 0,02$
400	1,84-1,93	$1,829 \pm 0,045$	300	3,80-3,81	$3,81 \pm 0,005$
600	1,8-2,03	$1,92 \pm 0,12$	400	3,89-4,02	$3,96 \pm 0,065$
800	1,6-1,67	$1,6 \pm 0$	500	3,83-3,93	$3,88 \pm 0,05$
			700	3,55-3,6	$3,58 \pm 0,025$
			800	3,38–3,68	$3,53 \pm 0,015$
	Огнеупор ХПТ			Огнеупор ПХПП	
200	2,1-2,22	$2,16 \pm 0,06$	200	3,00-3,14	$3,07 \pm 0,07$
300	2,63-2,64	$2,64 \pm 0,005$	300	3,66-3,81	$3,74 \pm 0,075$
500	2,26-2,52	$2,39 \pm 0,013$	500	3,61-3,67	$3,64 \pm 0,03$
700	1,65-1,95	$1,8 \pm 0,15$	700	3,28-3,31	$3,3 \pm 0,015$
800	1,66-1,68	$1,66 \pm 0$	800	2,59-2,98	$2,79 \pm 0,195$

меньшей склонностью к настылеобразованию, рационально уменьшить долю футеровки, выполненной из огнеупоров ПХС до соотношения 1 : 0,45. Такая футеровка позволяет уменьшить образование «криц» и таким образом обеспечить увеличение кампании вельц-печи.

Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что теплопроводность предложенных авторами огнеупорных изделий ПХПП меньше, чем у традиционно применяемых огнеупорных изделий ПХС. Поэтому потери тепловой энергии через футеровку и корпус вельц-печи сократятся, что приведет к экономии топлива, улучшит конструктивную прочность вельц-печи.

Нами также был разработан кладочный раствор СВС [4]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой физико-химический процесс синтеза материалов производственно-технического назначения (порошков, изделий, растворов и покрытий), основанный на экзотермическом взаимодействии двух или нескольких компонентов, протекающий в режиме горения. В настоящее время СВС можно рассматривать как самостоятельное крупное технологическое направление. При использовании СВС можно решать целый ряд задач, главными из которых являются применение кладочных растворов и проведение ремонтно-восстановительных работ (факельное торкретирование).

Разработанный кладочный раствор был испытан во вращающихся печах. Кладочный шов получился керамическим от рабочей поверхности до кожуха печи, а в шве, выполненном из традиционных огнеупорных материалов (шамотных, муллитовых и т. д.), керамическая часть составляла 20–30 % от протяженности шва.

Библиографический список

1. Словиковский, В. В. Коррозионно-эрозионностойкие футеровки вращающихся печей / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 4. — С. 13-17.

Slovikovskii, V. V. Rotary kiln corrosion-erosionresistant linings / V. V. Slovikovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 99–102.

2. *Словиковский, В. В.* Периклазохромитовые огнеупоры из плавленых материалов / В. В. Словиковский, В. Н. Ерошкина, Г. В. Кононенко [и др.] // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 13–17.

3. **А. с. 1623353 СССР.** Футеровка вельц-печи большого диаметра / В. В. Словиковский, Н. Ф. Лебедев, Б. В. Пономарев [и др.]. — № 4296686 ; заявл. 17.08.87 ; опубл. 22.01.91, Бюл. № 3. Кладочный раствор, произведенный по СВСтехнологии, обладает высокими термостойкостью, шлакоустойчивостью, абразивостойкостью, а также хорошими теплоизоляционными свойствами. Линейная скорость синтеза 2–3 мм/с, футеровка начинает проявлять требуемые свойства через 1–5 мин. Синтезированный СВС-материал кладочного шва имеет огнеупорность 1850–2100 °С, предел прочности при сжатии до 85 МПа, кажущуюся плотность 2,5–3,2 г/см³ и ТКЛР 0,5·10⁻⁷–1,3·10⁻⁷ град⁻¹. СВС-материалы в качестве кладочного раствора успешно прошли испытания на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были выявлены причины образования настылей, их объем. Проанализирован механизм движения настылей и создание аварийных ситуаций. Испытаны высокостойкие периклазохромитовые плавленые огнеупоры ПХПП. Исследована теплопроводность огнеупоров ПХС, ПХПП и др. Определена зона (ее размеры) применения огнеупоров ПХПП в футеровке вельц-печей в зависимости от перерабатываемой шихты. В качестве кладочного раствора предложено применить СВС-материалы.

Испытания показали, что при применении предложенной схемы футеровки в процессе работы вельц-печей не образуются настыли, уменьшается абразивный износ футеровки, снижается температура корпуса печей, что уменьшает энергозатраты вельц-процесса на 10–15 %.

Модернизированная футеровка была испытана в вельц-печах Усть-Каменогорского свинцовоцинкового комбината (г. Усть-Каменогорск) и Лениногорского полиметаллического комбината (г. Лениногорск). Стойкость футеровок увеличилась в 1,6-1,8 раза.

4. Словиковский, В. В. Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 4-6.

Slovikovskii, V. V. Efficient use of SHS materials on high-temperature equipment in nonferrous metallurgy / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3.

> Получено 19.11.16 © В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2017 г.



Э. М. М. Эвайс¹ (^[]), Р. М. Эльсаадани², А. А. Ахмед², Н. Х. Шалаби³, Б. Э. Х. Аль-Анадули⁴

¹ Отделение огнеупоров и керамики Центрального металлургического научно-исследовательского института, Каир, Египет

² Факультет неорганической химии Хелуанского университета, Хелуан, Египет

³ Египетский нефтяной научно-исследовательский институт, Kaup, Египет

⁴ Отделение химии факультета науки Каирского университета, Гиза, Египет

УДК 666.362:666.762.2.043.2

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ШЛАМА ВОДООЧИСТНОЙ СТАНЦИИ И ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ^{*}

Теплоизоляционные огнеупорные изделия различной плотности успешно изготовлены путем обжига смеси из шлама, полученного на станции водоподготовки электростанции Эль-Куреймат (El-Kureimat), находящейся в Гизе, Египет, и золы рисовой шелухи. Из смесей, содержащих различные пропорции шлама, полученного на станции водоподготовки (sludge of water treatment SWT), и золы рисовой шелухи (rice husk ash RHA) формовали, высушивали и обжигали при различных температурах в диапазоне 800–1200 °C образцы. Шлам, полученный на фильтр-прессе, высушивали и обжигали в том же температурном диапазоне. Исследованы физико-механические свойства обожженных образцов из шлама и золы рисовой шелухи и шлама с фильтр-пресса. Шлам, полученный на водоочистной станции, можно с успехом использовать для производства высококачественных теплоизоляционных огнеупорных изделий, предназначенных для использования в различных областях.

Ключевые слова: шлам со станции водоподготовки (SWT), удаление шлама, зола рисовой шелухи (RHA), обжиг, параметры уплотнения, механические свойства.

введение

а станциях очистки и подготовки воды, имею-щихся при электростанциях, производится удаление примесей, содержащихся в источниках сырой воды. При этом используются различные химические вещества (коагулянты и полимеры). Промежуточным продуктом этих процессов является шлам. Состав и свойства шлама зависят от качества сырой воды и типа химикатов, применяемых в ходе ее обработки. На станциях водоподготовки образуется большое количество шлама в результате таких видов обработки, как коагуляция, флокуляция и фильтрация. Шлам, полученный на станциях водоподготовки, перерабатывают, чтобы снизить его объем, сделать шлам безвредным и стабильным, извлечь из него полезные составляющие и обеспечить такие условия для его дальнейшего размешения, чтобы он не представлял угрозы для окружающей среды [1, 2]. Обычно такой шлам содержит высокие концентрации солей алюминия и железа, а так-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6-7 апреля 2017 г., Москва).



же смеси органических и неорганических материалов [2].

В Египте на станциях водоподготовки образуются большие объемы шлама. Обычной практикой является сброс этого шлама в ближайшую реку или ручей, в результате чего происходит накопление алюминия в воде и, как следствие, в организме людей. Хорошо известно, что накопление алюминия в клетках мозга ведет к болезни Альцгеймера и к замедлению умственного развития детей [3, 4]. Размещение шлама на свалках непрактично из-за высокой стоимости транспортировки и ограниченности объемов свалок. Поэтому недавно был предложен метод использования шлама, полученного на станциях водоподготовки, для изготовления шламо-цементных изделий [5–7].

С другой стороны, использование отходов сельского хозяйства также представляет собой важную задачу по охране окружающей среды. Рисовая шелуха — наиболее широко распространенный вид отходов сельского хозяйства во многих странах мира. Шелуха представляет собой очень твердую оболочку зерна риса, защищающую его во время роста [8]. Это самый большой по объему побочный продукт молотьбы риса-сырца. Шелуха содержит 75-85 мас. % органического летучего вещества и золу в количестве 15-25 мас. % в зависимости от предприятия, климатических условий и геологического положения [9]. В Египте и в большинстве стран, производящих рис, шелуху либо выбрасывают на свалку, причиняя урон окружающей среде, либо сжигают с целью теплообразования, в результате чего в окружающую среду попадают зола рисовой шелухи (RHA) [10], а также огромные количества загрязняющих атмосферу газов. Зола состоит главным образом из диоксида кремния (87-97 %), небольшого количества щелочей и некоторых следовых элементов [9, 11]. Диоксид кремния присутствует в структуре целлюлозы рисовой шелухи в виде активного гидратированного аморфного опалина [12]. В зависимости от продолжительности процесса сгорания, его интенсивности и температуры, а также от наличия примесей в золе диоксид кремния либо остается в аморфной фазе, либо превращается в различные кристаллические полиморфы [12-14]. Отходы сельского хозяйства (подобные RHA) являются подходящими материалами для широкого применения в промышленности, поскольку они обладают низкой или нулевой стоимостью, легко доступны и обладают такими потенциально привлекательными свойствами, как высокое содержание активного диоксида кремния, высокая пористость и низкая собственная масса, а также большой удельной поверхностью и низкой теплопроводностью [10, 15]. В последнее время предпринимаются многочисленные попытки применения RHA, содержащей много кремния, в производстве самой разнообразной продукции [9, 10, 12, 14, 16-26]. Но, несмотря на множество разработанных технологий, лишь небольшая доля имеющейся рисовой шелухи находит полезное применение [8].

В настоящем исследовании рассмотрены два небезопасных для окружающей среды вида отходов: первый — шлам, получаемый на станциях переработки сырой воды и сточных вод на электростанции Эль-Куреймат (Гиза, Египет); второй — зола рисовой шелухи (RHA). Эти отходы были использованы в производстве ценных с коммерческой точки зрения теплоизоляционных огнеупорных изделий. Нами исследованы два технологических процесса. Технология литья была применена по отношению к смесям из шлама и RHA, фильтрпрессование использовали в качестве технологического процесса при обработке шлама без шелухи. Было изучено влияние этих технологий на свойства производимых изделий, а также рассмотрено влияние переработки шлама и золы на окружающую среду и проблемы размещения отходов.

МАТЕРИАЛЫ И ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные материалы

При проведении исследований использовали сырой шлам в виде суспензии и шлам в виде лепешки с фильтр-пресса. Оба шлама взяты со станции обработки воды на электростанции Эль-Куреймат (Гиза, Египет). Представительные пробы отбирали еженедельно в течение 3 мес. Зола рисовой шелухи была получена при контролируемом горении шелухи, получаемой с предприятий, занимающихся молотьбой риса в Каире, Египет. Сгорание происходило в воздухе с использованием лабораторной печи для обжига (laboratory-sintering machine) в Центральном металлургическом научно-исследовательском институте (Central Metallurgical Research and Development Institute (CMRDI)). Процесс сгорания был идентичен процессу горения рисовой шелухи при ее сжигании на предприятиях по генерированию тепла.

Ход эксперимента

Состав шихты

В различных весовых пропорциях смешивали золу рисовой шелухи с необработанным сырым осадком (шламом). Сырьевые материалы были тщательно перемешаны, чтобы обеспечить однородность смеси. Замешенное тесто отливали в деревянные формы в виде кубиков с размером ребра 20 см и затем подвергали воздействию вибрации. Были изготовлены образцы из смесей трех вариантов по соотношению компонентов (табл. 1).

Отлитые в форму образцы сначала были высушены без прямого воздействия солнечных лучей, чтобы избежать растрескивания. Лепешки из обезвоженного шлама после его обработки на фильтрпрессе высушивали и разрезали с помощью электропилы. Таким образом были изготовлены образцы для исследования в лабораторных условиях (рис. 1).

Литые образцы и образцы, взятые с фильтрпресса, были высушены при 95 °С в течение 24 ч, а

Таблица	1. Coc	тав ши	іхты, ⁹	%
---------	--------	--------	--------------------	---

Шихта	Шлам	Зола рисовой шелухи
1	100	0
2	95	5
3	90	10



Рис. 1. Изготовленные образцы: *а* — литые; *б* — из лепешки с фильтр-пресса

затем обожжены в муфельной печи при различных температурах (800, 900, 1000, 1100 и 1200 °C) в течение 2 ч. Размеры и масса образцов до и после обжига были определены с помощью штангенциркуля с цифровой индикацией и точных весов с цифровой индикацией.

Тестирование и характеристики

Химический состав исходных материалов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF, модель Axios, Голландия). Термоанализ проводили с помощью прибора TG-DSC NETZSCH STA 409C/CD: образцы нагревали на воздухе от комнатной температуры до 1400 °C со скоростью 10 °C/мин. Порошок α-Al₂O₃ являлся эталоном.

Минеральный состав сырьевых материалов и обожженных шихт определяли с помощью рентгеновского дифрактометра модели «Brukuradvanced D8 Kristalloflex» (Си K_{α} -излучение, отфильтрованное с помощью Ni; $\lambda = 1,544$ Å).

Показатели степени уплотнения (открытую пористость и кажущуюся плотность спеченных материалов) определяли с помощью метода Архимеда путем погружения в этанол при вакуумметрическом давлении согласно стандарту ASTM С 830-00, 2000. Изменения линейной усадки всех образцов рассчитывали с помощью штангенциркуля, замеряя их диаметры до и после усадки.

Механические свойства в виде показателя предела прочности при сжатии обожженных образцов определяли при скорости 1,3 мм/мин с помощью универсального прибора «Shimadzu, UH-F 1000 KN», Япония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные сырьевые материалы

Основные характеристики сырьевых материалов были определены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и метода рентгеновской дифракции (XRD). Химический состав сырого необработанного шлама и золы рисовой шелухи приведен в табл. 2.

Главными химическими компонентами шлама являются оксиды кремния, алюминия и же-

Таблица 2. Химический состав сырого шлама и золы рисовой шелухи, мас. %

Оксид	Сырой шлам	Зола рисовой шелухи
SiO ₂	34,43	79,84
Fe_2O_3	8,203	0,33
Al_2O_3	16,549	0,60
CaO	4,539	1,34
MgO	0,716	0,75
SO ₃	2,572	1,16
TiO ₂	0,920	-
Na ₂ O	0,212	0,50
K ₂ O	0,416	5,09
P_2O_5	0,726	1,58
MnO	0,150	-
Cl-	-	1,63
$\Delta m_{ m npk}$	30,2	7,18

леза. Это поразительно походит на химический состав кирпичной глины, но содержание оксида алюминия несколько ниже [27]. RHA содержит в основном диоксид кремния (79,84 %), который является главным химическим компонентом кирпичной глины, с небольшими примесями в виде оксидов кальция, алюминия, магния, натрия и железа вместе с 1,16 % SO₃ и 1,63 % Cl⁻ [22]. Можно утверждать, что потери при прокаливании (7,18 %), вероятно, объясняются присутствием свободного углерода в золе рисовой шелухи. Это означает, что RHA является отличным заменителем кирпичной глины.

Минеральный состав сырого шлама и золы рисовой шелухи определяли с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). График рентгеновской дифракции шлама представлен на рис. 2. Видны две основные кристаллические фазы: кварц (SiO₂, JCPDS#05-0490) и альбит (NaAlSi₃O₈, JCPDS#01-0739).

На графике рентгеновской дифракции золы рисовой шелухи (рис. 3) видно, что она состоит главным образом из аморфного диоксида кремния SiO₂. Не обнаруживается никаких пиков, кроме сильвита (KCl, JCPDS#73-0380) на *d*-промежутках 3,14 и 2,22. Ореол на $2\theta = 15 \div 35^{\circ}$ является особенностью рентгеновской дифракции аморфного SiO₂ с силаноловыми (Si-OH) группами [28].

Были также проведены термогравиметрический анализ (TG) и дифференциальная сканирую-



Рис. 2. График рентгеновской дифракции (XRD) сырого шлама: ○ — кварц; ● — альбит



Рис. 3. График рентгеновской дифракции (XRD) RHA: ■ — сильвит

щая калориметрия (DSC) шлама и золы рисовой шелухи. На рис. 4 представлены кривые TG и DSC, полученные при изучении сырого шлама в диапазоне 0-1200 °С. По кривой DSC видно, что потери массы (~4 мас. %) при температуре примерно 100 °C, вероятно, объясняются исчезновением остаточной влажности. Согласно исследованию Гали и др. (Ghaly A. E. et al.) [29], это объясняется испарением воды, находящейся внутри образцов, и воды на их поверхности, удерживавшейся благодаря поверхностному натяжению. Значительная потеря массы наблюдается в ходе первой стадии при температуре до 320 °C. Затем следует вторая стадия, которая заканчивается при 680 °C. Кривая DSC показывает значительные экзотермические реакции, сопровождающиеся потерей массы в количестве ~8 мас. % при температурах до 350 °C. Это объясняется термическим разложением термолабильных компонентов органического материала (протеинов и карбоксильных групп) [30] и дегидроксилированием имеющихся глин. Медленная постепенная потеря массы, происходящая при температурах выше 630 °С на ТС-кривой, возможно, объясняется диссоциацией химически связанной (или структурированной) воды, имеющейся в составе гидроксильной группы каолинитовой глины.

На рис. 5 представлены кривые TG и DSC золы рисовой шелухи в диапазоне 0-1200 °C. Кривая DSC демонстрирует первоначальную потерю массы (~ 4 мас. %) при температуре примерно 90 °C, что, вероятно, объясняется потерей воды, содержашейся в образце. Основная потеря массы в количестве ~20 мас. % наблюдается в температурном диапазоне от 283 до 600 °С и объясняется высвобождением органических летучих веществ [31] и сгоранием горючего материала (связанного углерода), имеющегося в образце. Летучие вешества сгорают в присутствии кислорода, в результате чего наблюдается широкий экзотермический пик на кривой DSC в точке около 450 °C. Небольшая постепенная потеря массы на кривой ТС при температурах выше 600 °С объясняется дальнейшим окислением углерода в остаточном промежуточном веществе с образованием других летучих веществ. Кроме того, происходит высвобождение влаги во время превращения силаноловых (Si-OH) групп в силоксановые (Si-O-Si) группы в кристобалите [32]. Следовательно, кривая DSC демонстрирует экзотермическую реакцию в ходе теплового разложения и эндотермический пик в процессе удаления воды.

Фазовый состав обожженных шихт

На рис. 6–10 представлены графики рентгеновской дифракции (XRD) обожженных образцов, изготовленных методом литья и из лепешки шлама, взятого с фильтр-пресса. Обжиг проводился в диапазоне от 800 до 1200 °С с интервалами 100 °С. Видно, что в обожженных образцах присутству-



Рис. 4. Кривые TG и DSC сырого шлама



Рис. 5. Кривые TG и DSC золы рисовой шелухи

ют кристаллические фазы кварца, альбита, ангидрита, кристобалита и кианита. Появление или исчезновение любой из фаз зависит и от температуры обжига, и от состава золы рисовой шелухи (от количества в ней SiO₂). При рассмотрении графиков рентгеновской дифракции обнаружено следующее:

– при 800 °C все образцы состоят главным образом из кварца, альбита и ангидрита;

 – при 900 °С все образцы состоят в основном из кварца, альбита, ангидрита, кристобалита



Рис. 6. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 800 °С в течение 2 ч: ○— кварц; ◊— андалузит; ▼— альбит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

10

и кианита. При этой температуре в результате реакции между диоксидом кремния и оксидом алюминия образуется новая стекловидная фаза — кианит. По мере повышения температуры до 900 °C CaO, MgO, K₂O и Na₂O образуют расплав, который катализирует реакцию между SiO₂ и Al₂O₃ с образованием новой стекловидной фазы — кианита. При этой температуре происходит также преобразование кварца в кристобалит;



Рис. 7. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 900 °С в течение 2 ч: ○ — кварцит; □ — альбит; ▽ — ангидрит; ◊ — кристобалит; ◊ — кианит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках



Рис. 8. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1000 °С в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◊ — кристобалит; ▼ — ангидрит; ◆ — кианит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках



Рис. 9. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1100 °С в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◆ — кианит; ◆ — кристобалит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

 при 1000 °С таких значительных изменений, как при температуре 900 °С, не наблюдается. Обнаружилось, что все образцы состоят в основном из кварца, альбита, ангидрита, кристобалита и кианита;

 - при 1100 °С фаза ангидрита исчезла в результате диссоциации CaSO₄. Обожженные образцы состоят главным образом из кварца, альбита, кристобалита и кианита;

 при 1200 °С превалирующими фазами во всех образцах являются кварц, альбит, кристобалит и кианит.

Добавка золы рисовой шелухи изменяет графики рентгеновской дифракции следующим образом.

 Дает увеличение гистерезиса, или высшей точки линий XRD, в диапазоне 2θ = 15÷35°.
 Это объясняется большим содержанием аморфного диоксида кремния в RHA. Ореол при 2θ = = 15÷35° является особенностью графика рентгеновской дифракции аморфного SiO₂ с силаноловыми (Si-OH) группами [28].

2. Интенсивность основного пика (SiO₂) у спеченных образцов значительным образом снижается по мере увеличения количества добавки золы рисовой шелухи. Это означает, что SiO₂, содержащийся в шламе, превращается в некоторые некристаллические фазы.

Механические свойства

Предел прочности при сжатии

На рис. 11 показана зависимость предела прочности при сжатии σ_{cx} образцов, изготовленных путем литья или путем прессования на прессфильтре, от температуры спекания. Предел прочности при сжатии образцов без RHA возрастает с 1,0 до 20,0 МПа при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С. Показатели предела прочности при сжатии снижаются при добавке RHA к шламу, если сравнивать с σ_{cx} образцов из чистого шлама при такой же температуре обжига. При добавлении 5 и 10 мас. % RHA предел прочности при сжатии обожженных образцов возрастает с соответственно с 0,5 до 16,0 МПа и с 0,32 до



Рис. 10. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1200 °С в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◆ — кианит; ◆ — кристобалит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

12,0 МПа при повышении температуры с 800 до 1200 °C. Такое заметное увеличение σ_{сж} при повышении температуры обжига, вероятно, объясняется снижением открытой пористости вдобавок к образованию керамической связки при более высоких температурах. Наблюдаемое снижение σ_{сж} при увеличении содержания RHA независимо от температуры вполне понятно, так как RHA характеризуется большим количеством пор.

С другой стороны, σ_{cm} образцов, изготовленных из шлама с фильтр-пресса увеличивается с 2.2 до 28.5 МПа по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °C. Это объясняется их более низкой пористостью по сравнению с этим показателем образцов, изготовленных методом литья. Снижение пористости объясняется тем, что на фильтр-прессе во время механического обезвоживания шлама применяется высокое давление (25,0 МПа). Кроме того, в таких образцах нет никакого другого поросодержащего материала, как, например, RHA. По полученным результатам можно сделать вывод, что предел прочности при сжатии зависит и от содержания RHA, и от температуры обжига. Влияние температуры обжига на σ_{cm} , вероятно, объясняется тем, что повышение температуры обжига обеспечивает завершение процесса кристаллизации и закрытие открытых пор. В результате образуется керамическая связка и увеличивается предел прочности при сжатии прошедших кристаллизацию изделий [33].

Полученные результаты исследования предела прочности при сжатии образцов, изготовленных методом литья и из материала, полученного на фильтр-прессе, дают основание утверждать, что эти материалы можно использовать для изготовления теплоизоляционных изделий. Причем обезвоженный шлам (лепешка с фильтр-пресса) можно использовать без какой-либо дополнительной обработки в качестве изделий малой плотности в строительстве.

Физические свойства

Потеря массы при прокаливании

Потеря массы при прокаливании в изделиях в ходе обжига происходит главным образом в результате устранения органических соединений (микробиологических патогенов, грибов и бактерий) и неорганического соединения CaCO₃. Поскольку шлам без добавки золы рисовой шелухи не подвергался предварительной тепловой обработке (как зола рисовой шелухи), единственным источником органического и неорганического вещества в смеси является в основном сам шлам. На рис. 12 показана потеря массы в результате прокаливания образцов, изготовленных методом литья и изготовленных из лепешки с фильтрпресса в зависимости от температуры обжига. Видно, что потеря массы образцов, не содержа-



Рис. 11. Предел прочности при сжатии обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

щих RHA (сырой шлам), увеличивается с 14 до 22 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °C. При содержании в образцах 5 % RHA потеря массы возрастает с 10 до 18 % в том же температурном диапазоне, потеря массы образцов, содержащих 10 % RHA, возрастает с 9.3 по 16,3 % в том же температурном диапазоне. Потеря массы образцов, изготовленных из лепешки с фильтр-пресса, возрастает с 15.5 до 24 % в диапазоне температур обжига. Как видно на рис. 12, потери массы при прокаливании всех изготовленных образцов увеличиваются по мере повышения температуры обжига и снижения содержания золы рисовой шелухи. Потеря массы является хорошим показателем образования пор и, как следствие, показателем улучшения теплоизоляционных свойств образцов. Пористость возрастает, а плотность снижается по мере увеличения потерь массы в процентах. На основании данной закономерности можно определить качество теплоизоляционных изделий с учетом критической массы продукта. При наличии 10 % RHA полученные изделия дают самый высокий показатель потерь при прокаливании и их масса оказывается самой маленькой. По разным показателям потерь массы при прокаливании можно спрогнозировать различные качества изделий в зависимости от температуры обжига, добавок и способа формования.



Рис. 12. Взаимосвязь между потерей массы при прокаливании и температурой обжига

Параметры уплотнения

Параметры уплотнения, а именно степень абсорбции воды, кажущуюся плотность и открытую пористость, всех образцов исследовали в зависимости от температуры (1100-1200 °C).

Абсорбция воды

Абсорбция воды является ключевым фактором, влияющим на продолжительность службы изделий [27, 34, 35]. В исследовании Ф. Карто и др. (Carto F. et al.) [36] обнаружено, что абсорбция воды, т. е. способность жидкости удерживаться в изделии, является причиной ухудшения механической прочности. На рис. 13 представлены данные по абсорбции воды образцов, изготовленных методом литья и из шлама с фильтр-пресса. Видно, что абсорбция воды в обожженных образцах повышается по мере увеличения содержания RHA. Абсорбция воды образцами, состоящими только из шлама, снижается с 78 до 30 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С. При добавлении RHA абсорбция воды снижается с 88 до 48 % при наличии 5 % RHA и с 98 до 61 % при наличии 10 % добавки RHA. В образцах, спрессованных на фильтр-прессе, абсорбция в том же температурном диапазоне снизилась с 75 до 25,5 %. Обнаруживается обратно пропорциональная линейная зависимость между открытой пористостью всех исследованных образцов и температурой обжига. При температуре ниже 1100 °С открытая пористость образцов сначала снижается на небольшую величину, а затем резко снижается. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °C с небольшой величиной отрезка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °С с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, 1100 °С является критической температурой обжига и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт.

Рост абсорбции воды по мере увеличения содержания RHA, вероятно, объясняется образова-



Рис. 13. Показатели абсорбции воды обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

нием большого количества пор в RHA во время ее обработки, т. е. до ее использования. Кроме того, RHA может несколько замедлять изменение геометрических параметров во время обжига образцов благодаря прогнозируемому расширению диоксида кремния, имеющегося в RHA. Кроме того, RHA снижает пластичность смеси и ее способность к образованию связки. Если смесь содержит слишком большое количество золы рисовой шелухи, снижается ее адгезивность, а размер пор внутри образцов увеличивается. В результате увеличивается количество абсорбированной воды [37–40].

На абсорбцию воды влияет также температура обжига. Абсорбция снижается по мере повышения температуры обжига. Это объясняется тем, что повышение температуры обжига обеспечивает завершение процесса кристаллизации. Открытые поры закрываются в ходе процесса спекания, и абсорбция воды снижается.

Кажущаяся плотность

На рис. 14 представлена кажущаяся плотность образцов, изготовленных литьем и из лепешки с фильтр-пресса, в зависимости от температуры обжига. Кажущаяся плотность исследованных образцов возрастает с ~ 0,4 до 1,8 г/см³ в температурном режиме обжига и при увеличении количества добавленной RHA (0-10 мас. %). Без добавки RHA кажущаяся плотность образцов возрастает с ~0,65 до ~1,65 г/см³ по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °С, и увеличивается с ~0,42 до ~1,35 г/см³ при добавке 10 мас. % RHA на протяжении температурного диапазона обжига. Вероятно, имеется прямо пропорциональная линейная зависимость между кажущейся плотностью всех исследованных образцов и температурой обжига. При температуре ниже 1100 °C кажущаяся плотность исследованных образцов сначала немного увеличивается, а затем резко возрастает. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °С с небольшой величиной отрез-



Рис. 14. Зависимость кажущейся плотности обожженных образцов от температуры обжига

ка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °C с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, температура 1100 °C является критической температурой обжига и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт. В общем, кажущаяся плотность обратно пропорциональна открытой пористости. Этой зависимостью объясняется увеличение кажущейся плотности всех образцов при уменьшении их открытой пористости. Снижение открытой пористости можно объяснить на основании уменьшения усадки по мере повышения температуры обжига, как это показано на рис. 15 и 16.

Кажущаяся плотность обожженных образцов обратно пропорциональна количеству добавленной в смесь золы рисовой шелухи. При более высоком содержании RHA пористость спеченных образцов возрастает, а кажущаяся плотность снижается [40]. Эти характеристики тесно связаны с показателем количества абсорбированной воды. Если образец абсорбирует больше воды, он обладает бо́льшим размером пор, чем образец, абсорбирующий меньше воды. В результате кажущаяся плотность снижается [37-40].

Обычно кажущаяся плотность обратно пропорциональна открытой пористости. Увеличение кажущейся плотности всех образцов по мере снижения их открытой пористости можно объяснить увеличением усадки по мере повышения температуры обжига (см. рис. 15 и 16).

Открытая пористость

Открытая пористость является показателем количества открытых или взаимосвязанных пор в огнеупоре. Пористость оказывает влияние на способность огнеупора противостоять проникновению в него металлов, флюсов и шлаков. Но в случае теплоизоляционных изделий пористость является желательным свойством: теплоизоляционная способность возрастает по мере увеличения пористости. На рис. 17 видно, что открытая пористость снижается с 80 до 31 % при температуре обжига с 800 до 1200 °С, но она возрастает при увеличении содержания RHA. Без добавки RHA открытая пористость образцов снижается с 65 до 32 % по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °С. При добавке RHA в количестве 5 мас. % открытая пористость образцов снизилась с ~75 до ~ 35 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С и снизилась с 82 до 42 % при добавке 10 мас. % RHA в том же диапазоне температур. Вероятно, между открытой пористостью всех исследованных образцов и температурой обжига существует обратно пропорциональная линейная зависимость. При температуре ниже 1100 °С открытая пористость исследованных образцов сначала снижается на



Рис. 15. Изменение объема обожженных образцов в зависимости от температуры обжига



Рис. 16. Изменение линейных размеров обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

небольшую величину, а затем резко снижается в диапазоне от 1100 до 1200 °С. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °С с небольшой величиной отрезка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °С с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, температура обжига 1100 °С является критической и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт.

Открытая пористость образцов, изготовленных из шлама и микросилики с помощью полупластичной технологии (semi-plastic technique),





14

слегка снижается по мере повышения температуры обжига с 950 до 1150 °C [41].

По полученным результатам можно сделать вывод, что на открытую пористость влияют добавка RHA и температура обжига: чем выше содержание RHA, тем более пористым получается изделие. Таким образом получаются изделия с лучшими теплоизолирующими свойствами, поскольку тепло не может пройти через неподвижный воздух, имеющийся внутри пор [42]. Воздух действует как изолирующий фактор [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе удалось найти подходящие условия для применения SWT и RHA при изготовлении теплоизоляционных огнеупорных изделий. Полученные результаты доказывают, что количество содержащейся в смеси RHA и температура обжига являются двумя главными факторами, влияющими на качество изделий. Можно сделать следующие выводы:

Библиографический список

1. *Wu, C.* Regeneration and reuse of water treatment plant sludge: Adsorbent for cations / *C. Wu, C. Lin, R. Chen* // J. Environ. Sci. and Health. — 2004b; A39 (3). — P. 717–728.

2. Kyncl, M. Opportunities for water treatment sludge reuse / M. Kyncl // Geo Sci. Eng. — 2008. — Nº 1. — P. 11–22.

3. **Prakhar, P. E.** Donnan membrane process: principles & application in coagulant recovery from water treatment plant residuals / *P. E. Prakhar, K. S. Arup.* — Lehigh University, Bethlehem, PA, 1998.

4. *Mohammed, O. R.* Reuse of water treatment plant sludge in brick manufacturing / O. R. Mohammed, A. F. Hanan, M. H. Ahmed // J. Appl. Sci. Research. — 2008. — № 4. — P. 1223–1229.

5. **Porras, A. C.** Incorporaçãodo Lodo de Estação de Tratamento de Água e Agregado Reciclado do Resíduo da Construção Civil em Elementos de Alvenaria - Tijolos Estabilizados com Cimento / A. C. Porras, R. L. Isaac, D. Morita // Ciência y Engenieria Neograndina. — 2008. — № 18. — P. 5–28.

6. *Silva, M. R.* Incorporação de lodo e estação de tratamento de Água (ETAs) em tijolo de solo-cimentocomo forma de minimização de impactos ambientais / *M. R. Silva //* Master Dissertation, Faculdade de Aracruz, E. S., 2009.

7. **Rodrigues, L. P.** Characterization of waterworks waste for use in soil-cement bricks / L. P. Rodrigues, J. N. F. Holanda // Adv. Ceram. Sci. Eng. (ACSE). — 2013. — № 2. — P. 135–140.

8. *Gidde, M. R.* Waste to wealth potential of rice husk in India, a literature review / *M. R. Gidde, A. P. Jivani //* Proceedings of the international conference on cleaner technologies and environmental management PEC, Pondicherry, India, and January 4–6, 2007. — P. 586–590.

• Ценные с коммерческой точки зрения теплоизоляционные огнеупорные изделия можно с успехом производить из двух очень опасных для окружающей среды видов отходов (шлама водоподготовки SWT и золы рисовой шелухи RHA) путем их тщательного перемешивания и обжига в температурном диапазоне 800–1200 °C.

• Использование шлама для производства теплоизоляционных огнеупорных изделий можно рассматривать в качестве наиболее экономически выгодного и благоприятного для окружающей среды решения.

• Обезвоженный шлам (лепешка) с фильтрпресса можно использовать в его первоначальной форме без какой-либо дополнительной обработки в качестве теплоизоляционного и строительного материалов. Таким образом, можно с успехом решить проблему его размещения на свалках.

• Методы, предложенные в данном исследовании, являются действенным и экономически выгодным решением для вторичного использования шлама, получаемого на станциях водоподготовки.

9. **Prasad, C. S.** Effect of rice husk ash in white ware compositions / C. S. Prasad, K. N. Maiti, R. Venugopal // Ceram. Int. — 2001. — Vol. 27, № 6. — P. 629–635.

10. *Kumar, A.* Properties and industrial applications of rice husk, a review / *A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash* // Int. J. Emerging Technol. Advanc. Eng. — 2012. — Vol. 2, № 10. — P. 2250–2259.

11. **Rozainee**, **M**. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash / *M*. *Rozainee*, *S*. *P*. *Ngo*, *A*. *A*. *Salema* [et al.] // Bioresour. Technol. — 2008. — Vol. 99. — P. 703–713.

12. *Kapur, P. C.* Thermal insulations from rice husk ash, an agricultural waste / *P. C. Kapur //* Ceramurgia Int. $-1980. - N \ge 6. - P. 75-78.$

13. *Nayak, J. P.* Effect of sintering temperature on phaseformation behaviour and mechanical properties of silica ceramics prepared from rice husk ash */J. P. Nayak, J. Bera //* Phase Transitions. — 2009. — Vol. 82. — P. 879–888.

14. *Chandrasekhar, S.* Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk-an overview, review / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan // J. Mater. Sci. — 2003. — Vol. 38. — P. 3159–3168. http://dx.doi.org/10.1023/A:1025157114800

15. *Ghani, W.A.K.* Characterization of vitrified malaysian agrowaste ashes as potential recycling material / *W.A.K. Ghani, M. S. F. Abdullah, C. J. Loung* [et al.] // Int. J. Eng. Technol. — 2009. — № 6. — Р. 72–66.

16. **Zawrah, M. F.** Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material / *M. F. Zawrah, M. A. Zayed, M. R. K. Ali* // J. of Hazard.Mater. — 2012. — Vol. 227/228. — P. 250–256.

http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.048

17. *Niyomwas, S.* Synthesis and characterization of silicon-silican carbide composites from rice husk ash

via self-propagating high temperature synthesis / S. Niyomwas // J. Met. Mater. Minerals. — 2009. — Vol. 19. — P. 21–25.

18. *Pavarajarn, V.* Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash / *V. Pavarajarn, R. Precharyutasin, P. Praserthdam //* J. Am. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93. — P. 973–979. http:// dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03530

19. **Onojah, Amah A. N.** Comparative studies of silicon from rice husk ash and natural quartz / Amah A. N. Onojah, B. O. Ayomanor // Am. J. Sci. Indust. Res. -2012. $-N_{\rm e}$ 3. -P. 146–149.

20. *Acharya, H. N.* Production of magnesium silicide and silane from rice husk ash / *H. N. Acharya, S. K. Dutta //* Sol. Energy Mater. — 1980. — Vol. 3, № 3. — P. 441–445. http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633(80)90032-5

21. *Ahmed, K.* An assessment of rice husk ash modified, marble sludge loaded natural rubber hybrid composites / *K. Ahmed, S. S. Nizami, N. Z. Raza* [et al.] // J. Mater. Environmental Sci. — 2013. — № 4. — P. 205–216.

22. *Chiang, K. Y.* Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks / K. Y. Chiang, P. H. Chou, C. R. Hua [et al.] // J. Hazard. Mater. — 2009. — Vol. 171, № 1–3. — P. 76–82. http://dx.doi.org/10.1016/j. jhazmat.2009.05.144

23. *Ugheoke, I.* Optimization of production process parameters of rice husk silica (RHS) refractories / *I. Ugheoke, O. Mamat, B. A. Wahjoedi //* J. Austr. Ceram. Soc. - 2013. - Vol. 49. - P. 92-100.

24. *Ismail, H.* Synthesis and characterization of nanowollastonite from rice husk ash and limestone / *H. Ismail, R. Shamsudin, M. A. Abdul Hamid, A. Jalar //* Mat. Sci. Forum. — 2013. — Vol. 756. — P. 43–47. http://dx.doi. org/10.4028/www.scientific.net/MSF.756.43

25. **Yu**, **Q**. The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product / *Q*. Yu, K. Sawayama, S. Sugita [et al.] // Cem. Conc. Res. — 1999. — Vol. 29. — P. 37–43. http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00172-0

26. *Ahmed, Y. M. Z.* Production of porous silica by the combustion of rice husk ash for tundishlining / Y. M. Z. *Ahmed, E. M. Ewais, Z. I. Zaki //* J. University of Sci. and Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater. — 2008. — Vol. 15. — P. 307–313.

27. **Badr El-Din, E. H.** Brick manufacturing from water treatment sludge and rice husk ash / *E. H. Badr El-Din, A. F. Hanan, M. H. Ahmed* // Aust. J. Basic and Applied Sci. — 2012. — Vol. 6, № 3. — P. 453–461.

28. *Kumagai, S.* Carbon/silica composite fabricated from rice husk by means of binderless hot-pressing / *S. Kumagai, J. Sasaki //* Bioresour. Technol. — 2009. — Vol. 100. — P. 3308–3315.

29. *Mansaray, K. G.* Determination of kinetic parameters of rice husk in oxygen using TGA / K. G. Mansaray, A. E. Ghaly // Biomass Bioenergy. — 1999. — Vol. 17, № 1. — P. 19–31.

30. *Francioso, O.* Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production / *O. Francioso, M. T.*

Rodriguez-Estrada, D. Montecchio [et al.] // J. Hazard. Mater. — 2010. — Vol. 175. — P. 740–746.

31. *Maiti, S.* Physical and thermochemical characterization of rice husk char as potential biomass energy source / *S. Maiti, S. Dey, S. Purakayastha, B. Ghosh* // Bioresour. Technol. — 2006. — Vol. 97. — P. 2065–2070.

32. **Kumar, A.** Properties and industrial applications of rice husk: a review / A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash // Int. J. Emerging Technol. Advanc. Eng. — 2012. — Vol. 2, № 10. — P. 2250–2259.

33. **Chiang, K. Y.** Novel lightweight building bricks manufactured from water treatment plant sludge and agricultural waste / K. Y. Chiang, P. H. Chou, K. L. Chien. — A case study in Feng-Chia University, Tai-Chung, Taiwan, 2000.

34. *Victoria, A. N.* Characterization and performance evaluation of water works sludge as brick material / *A. N. Victoria*//Int.J.Eng.Appl.Sci.—2013.—Vol.3,№3.—P.69–79.

35. **Phonphuak**, *N*. Effects of organic residue on physical and mechanical properties of fired clay brick / *N*. *Phonphuak* // 4th Int. Sci., Social Sci., Eng. Energy Conf. 2012, 2013. — P. 479–485.

36. *Fernandes, F. M.* Ancient clay bricks : manufacture and properties, in Dan M. B., Prikyl R., Torok A. Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage / *F. M. Fernandes, P. B. Lourenco, F. Carto.* — London : Springer, 2010.

37. *Huang, C.* Reuse of water treatment sludge and dam sediments in brick making / *C. Huang, J. R. Pan, K. D. Sun, C. T. Liaw //* Water Sci. Technol. — 2001. — Vol. 44, № 10. — P. 273–277.

38. **Rouf, M. A.** Effect of using arsenic-iron sludge in brick making / *M. A. Rouf, M. D. Hossain* // The Inter. Symposium on Fate of Arsenic in the Environment Organized by Bangladesh University of England and Technology (BUET), Dhaka, Bangladesh, 2008. — P. 193–208.

39. *Lin, D. F.* Use of sewage sludge ash as brick material / *D. F. Lin, C. H. Weng* // J. Environ. Eng. — 2001. — Vol. 127, № 10. — P. 922–927.

40. **Weng, C. H.** Utilization of sludge as brick materials / C. H. Weng, D. F. Lin, P. C. Chiang // Advanc. Environ. Res. – 2003. – № 7. – P. 679–685.

41. **Wali**, **M.** A. Utilization of water plant's sludge in the manufacture of insulating refractories : A thesis for master degree in environmental science / M. A. Wali, S. A. A bo-El-Enein, E. M. Ewais, T. A. Abdul-Razek. — Ain Shams University 2006.

42. **Norsker, H.** The Self-reliant potter: refractories and kilns / *H. Norsker.* — Braunschweig, Wiesbaden : Friedr. Vieweg&Sohn, 1987.

43. **Rajput, R. K.** Heat and mass transfer / R. K. Rajput. — Ram Nagar, New Delhi : S. Chand and Company Ltd, 2003. ■

> Получено 09.03.17 © Э. М. М. Эвайс, Р. М. Эльсаадани, А. А. Ахмед, Н. Х. Шалаби, Б. Э. Х. Аль-Анадули, 2017 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2017 г.



Д. т. н. И. Д. Кащеев¹, к. т. н. К. Г. Земляной¹, А. В. Чевычелов², А. Г. Валуев², С. А. Поморцев² (🖂)

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия ² ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.32:[621.746.329:66.043.1

ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ, СФОРМОВАННЫЕ НОВЫМ СПОСОБОМ^{*}

Рассмотрены способы изготовления периклазоуглеродистых огнеупоров формата «мини-кей» (МК) методом прессования на плашку и на ребро. В условиях ООО «Огнеупор» изготовлены изделия размерами 102/113/160/200 мм, которые были установлены способом на ребро в футеровке сталеразливочных ковшей ОАО ММК. Изделия показали хорошую стойкость, в футеровке отсутствовали типичные вертикальные трещины, разъедания горизонтальных швов не происходило.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые изделия, метод прессования, футеровка, изделия формата MK.

В сталеплавильном переделе основные расходы на огнеупоры приходятся на рабочий слой футеровки сталеразливочных ковшей (до 1/3 общего бюджета). Поэтому снижать затраты на него наиболее целесообразно. Существуют многочисленные публикации по увеличению стойкости рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей путем использования более качественных сырьевых материалов [1–4]; добавления специальных активных компонентов, повышающих термостойкость и коррозионную стойкость [5, 6]; регулирования процессов доводки в сталеразливочных ковшах [7–11]. Однако немаловажным фактором, влияющим на стойкость рабочей футеровки, являются способы формования изделий и укладки их в сталеразливочных ковшах.

В настоящее время наибольшее распространение получил унифицированный формат «миникей» (МК). Его форматы X/8 и X/30 с тупым и острым клином соответственно позволяют выполнить футеровку любого сталеразливочного ковша емкостью от 60 до 380 т. На используемых в производстве огнеупорных изделий современных гидравлических прессах изделия данных форматов можно изготовить двумя способами — прессованием на плашку и на ребро (рис. 1, *a*, *б*).

Известно [12], что степень однородности сырца (или его пропрессовка) зависит не только от внутренних и внешних сил трения прессуемых материалов, но и от геометрии сырца. Так, при давлении прессования 10–200 МПа истинная пористость

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6-7 апреля 2017 г., Москва).



изделий є при высоте прессования h выражается уравнением Попильского и Смоля:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_0 + Ch / R_{\rm r},\tag{1}$$

где R_r — гидравлический радиус прессования; ε_0 — исходная пористость свободно насыпанной шихты; C постоянная. Величину R_r рассчитывают по формуле

$$R_{\rm r} = 2F / U, \tag{2}$$

где *F* — площадь изделия; *U* — периметр изделия.

Формула (1) справедлива при отношении h/R_r меньше 6 и позволяет сделать важные выводы в отношении технологии прессования. Кажущаяся плотность спрессованных изделий обусловливается в основном отношением h/R_r : чем меньше отношение h/R_r , тем равномернее плотность сырца по высоте прессования. Вместе с тем равномерность плотности не зависит от абсолютного значения давления прессования; ее максимальная величина достигается при уменьшении толщины сырца и его периметра, а также при увеличении площади приложения давления прессования [13].

ООО «Огнеупор» (г. Магнитогорск) выпускает для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей изделия размерами 102/113/160/200 мм, отличающимися от размеров изделий формата МК. Изделия выпускаются способом прессования на плашку с последующей установкой в сталеразливочном ковше способом на ребро (рис. 2).



Рис. 1. Изделия формата МК, изготовленные прессованием на плашку (*a*) и на ребро (*б*), способ отбора образцов для испытаний

В кислородно-конвертерном цехе ОАО ММК в настоящее время эксплуатируются 380-т сталеразливочные ковши, футерованные изделиями производства ООО «Огнеупор». Изделия прессуют на плашку и устанавливают в сталеразливочном ковше на плашку. В этом случае колебания размеров изделий (длины и ширины) обеспечиваются допусками размеров пресс-формы (±0,5 мм), колебания толщины изделий, а следовательно, и толщины шва футеровки ±1 мм.



Рис. 2 Способ формования изделий формата ООО «Огнеупор» и место отбора образцов для испытаний



Рис. 3. Схема футеровки из изделий размерами $h = 100 \pm 1$ мм, показано образование трещин в местах максимальных изгибающих напряжений



Рис. 4. Фотография ковша с опережающим износом швов и вертикальными разгарами

При этом размеры горизонтальных швов футеровки при ее монтаже достигают 2 мм. При эксплуатации сталеразливочного ковша происходит опережающий износ горизонтальных швов рабочего слоя футеровки. Вследствие неравномерности размеров огнеупора по толщине в изделиях возникают изгибающие напряжения с образованием в месте напряжения вертикальных трещин по телу изделий (рис. 3).

Сталеразливочные ковши по вышеописанным причинам выводили из работы с опережающим износом швов и наличием вертикальных трещин. Остаточная толщина в месте отсутствия разгаров составляла 120 мм, в разгарах — 60 мм, что является аварийно опасными величинами (рис. 4).

Для исключения преждевременного вывода ковшей из эксплуатации из-за опережающего износа горизонтальных швов и возникновения вертикальных трещин было принято решение изменить способы изготовления изделий и укладки их в сталеразливочный ковш, изделия изготовлять прессованием на плашку, устанавливать на ребро.

При таких способах прессования и укладки изделий максимальная толщина горизонтальных швов составляет не более 1 мм (фактически 0,5 мм), поскольку стабильность размеров изделий обеспечивается размерами пресс-формы.

В условиях ООО «Огнеупор» были изготовлены изделия формата МК, спрессованные способом на плашку и на ребро, и изделия формата ООО «Огнеупор» (размерами 102/113/160/200 мм) способом прессования на плашку. Изделия прессовали на гидравлическом прессе «HPF Laeis 2500» из шихты одного состава и одинакового качества по одинаковым режимам прессования. Термообработку осуществляли в туннельном сушиле с постепенным нагревом и выдержкой при 220 °C в течение 6 ч и последующим плавным охлаждением. Из готовых изделий вырезали кубы с ребром 100 мм, как показано на рис. 1, 2, с обязательным условием, что одно ребро куба — рабочая сторона изделия в сталеразливочном ковше. Испытания на прочность при сжатии [14] и изгибе [15] проводили на прессе ИПБ 6012 1000 - 1, разрушая образец по оси установки изделий в сталеразливочном ковше. Предел прочности при изгибе определяли трехточечным способом на образцах размерами 100×40×40 мм с межосевым расстоянием 80 мм, разрушая образец по оси установки изделий в сталеразливочный ковш при условии, что одна из сторон параллелепипеда является рабочей стороной изделия. Свойства образцов приведены таблице.

Из таблицы следует, что изделия формата MK, спрессованные способом на плашку, имеют высокие показатели предела прочности при сжа-

Свойства изделий различных форматов						
Формот нология	Способ		Coomuouuo h/P	Предел прочности, МПа, при		
Формат изделия	прессования	укладки в футеровку	COOTHOMEHNE II/Ar	сжатии	изгибе	
МК	На плашку	На плашку	1,16	62	15	
MK	На ребро	» »	2,23	43	14	
ООО «Огнеупор»	На плашку	На ребро	1,21	56	18	

18

тии $\sigma_{cm} = 62$ МПа; у изделий формата ООО «Огнеупор» $\sigma_{cm} = 56$ МПа. Изделия формата МК, спрессованные способом на ребро, характеризуются пределом прочности при сжатии 43 МПа. Данные показатели предела прочности коррелируют с соотношением высоты прессования изделий к гидравлическому радиусу (уравнение (1)).

Однако предел прочности при изгибе изделий формата МК, спрессованных форматом на плашку, составляет от 15 МПа и менее аналогичного показателя образцов формата ООО «Огнеупор», в то время как предел прочности при сжатии изделий формата МК больше, чем у изделий ООО «Огнеупор», — 62 и 56 МПа соответственно. Это обусловливает повышенную склонность изделий формата МК к образованию вертикальных трещин в рабочем слое футеровки сталеразливочных ковшей. Изделия формата ООО «Огнеупор» в условиях ККЦ ОАО ММК показали более высокую трещиностойкость (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях ООО «Огнеупор» изготовлены периклазоуглеродистые изделия форматов МК способом прессования на плашку и на ребро и изделия формата ООО «Огнеупор» на плашку. Определены преде-

Библиографический список

1. **Вислогузова, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогузова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.

Visloguzova, É. A. Analysis of the effect of periclasecarbon refractory quality on converter lining life // E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

2. **Вислогузова, Э. А.** Повышение стойкости футеровок металлургических агрегатов — существенный вклад в стабильную и эффективную работу конвертерного цеха / Э. А. Вислогузова, О. В. Долматов, В. М. Кулик [и др.] // Сталь. — 2013. — № 9. — С. 45–49.

3. *Аксельрод, Л. М.* Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011–2020 гг. / *Л. М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 10–28.

4. *Aneziris, C. G.* Magnesia carbon bricks — a high duty refractory material / *C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht //* Int. Refract. Manual. — 2003. — \mathbb{N}_{2} 2. — P. 22–27.

5. **Поморцев, С. А.** Влияние алюмомагниевого антиоксиданта на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 17-21.

Pomortsev, S. A. Effect of aluminum-magnesium antioxidant on periclase-carbon object properties / S. A. Pomortsev, I. D. Kashcheev // Refractories and Industrial Ceramics. -2012. -Vol. 53, Ne 4. -P. 238-241.

6. *Аксельрод, Л. М.* Способы увеличения продолжительности срока службы периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей ОМЗ-спецсталь / *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, А. В. Заболоцкий* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 90–94.



Рис. 5. Типичный вид футеровки сталеразливочного ковша, выполненной изделиями формата ООО «Огнеу-пор», после эксплуатации

лы прочности при сжатии изделий МК, изготовленных способом на плашку и на ребро, величины σ_{сж} 62 и 43 МПа соответственно.

Изготовление изделий формата ООО «Огнеупор» прессованием на плашку и установка их в рабочий слой футеровки сталеразливочного ковша на ребро являются оптимальными с точки зрения формирования однородной структуры штучного огнеупорного изделия с малыми величинами зазоров горизонтальных швов в футеровке сталеразливочного ковша и высокими трещиностойкими характеристиками.

7. *Moore, R. E.* Evaluation of magnesia – graphite – metal bricks subjected to thermal gradients / *R. E. Moore, J. D. Smith, M. Carakus //* Unitecr 95 Congress, Kyoto, Japan. — 1995. — Vol. 3. — P. 124–131.

8. **Rymon-Lipinski, T.** Wetting conditions and microstructural characteristics of a fired B₄C – containing MgO carbon brick / *T. Rymon-Lipinski, R. Fichtner* // Steel Research. — 1992. — № 12. — P. 526–530.

9. *Tsuchiya, I.* Effect of metallic additives on the oxidationreduction reaction in magnesia — carbon bricks under vacuum at elevated temperature / *I. Tsuchiya, S. Tanaka, Y. Ogusha //* Unitecr 95 Congress, Kyoto, Japan. — 1995. — Vol. 3. — P. 156–163.

10. **Очагова, И. Г.** Влияние рабочего режима на срок службы футеровки сталеразливочных ковшей : реферат / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2014. — № 1 — С. 90–93.

11. **Белковский, А. Г.** Улучшение показателей работы футеровки за счет оптимизации ее предварительного подогрева и технологии перемешивания стали : реферат / А. Г. Белковский // Новости черной металлургии за рубежом. — 2010. — № 6 — С. 36–38.

12. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 552 с.

13. **Кайнарский, И. С.** Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1969. — 352 с.

14. ГОСТ 4071.1-94 Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре.

15. ГОСТ 8462-85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. ■ Получено 31.01.17

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. В. Чевычелов, А. Г. Валуев, С. А. Поморцев, 2017 г.

- Д. т. н. **А. П. Гаршин**¹ (🖾), к. т. н. **В. И. Кулик**², к. т. н. **С. А. Матвеев**², к. т. н. **А. С. Нилов**²
- ¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский политехнический университет», Санкт-Петербург, Россия
- ² ФГБОУ ВПО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:66.02

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИЧЕСКОЙ ОГНЕУПОРНОЙ МАТРИЦЕЙ (Обзор)

Приведен обзор и представлен анализ состояния и тенденций развития современных технологий получения керамоматричных композитов (КМК), основанных на твердо-, жидко- и газопарофазных процессах. Для каждого из базовых технологических методов были рассмотрены варианты и модификации их практической реализации, выявлены особенности, достоинства и недостатки. Показано, что применение различных базовых технологических методов и их модификаций позволяет получать разнообразные КМК, различающиеся как составом и структурой, так и свойствами. Проведен анализ перспектив совершенствования методов получения КМК и улучшения их эксплуатационных характеристик за счет использования микроволновой технологии.

Ключевые слова: керамоматричные композиты, армирующие волокна, твердо-, жидко- и газопарофазные методы получения КМК, шликерная технология, пиролиз органометаллических полимеров, жидкофазное и парофазное силицирование, золь-гель процесс, предкерамические прекурсоры КМК, изотермические и термоградиентные процессы, микроволновая технология.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных конструкционных материалов особое место занимают керамические. Эти материалы характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред [1–3].

Конструкционные материалы на основе монолитной керамики имеют серьезные недостатки, к которым относятся недостаточная стойкость к тепловому удару, склонность к хрупкому разрушению, низкие прочность и сопротивляемость ударным нагрузкам, что существенно ограничивает возможности их применения для изготовления изделий, используемых в условиях вибраций, механических и тепловых ударов [1]. Низкие характеристики трещиностойкости монолитной керамики могут быть серьезно улучшены введением армирующей фазы (частиц или волокон), т. е. переходом к керамоматричным композитам

> ⊠ А. П. Гаршин E-mail: apgarshin@gmail.com

(КМК). С точки зрения получения материала с максимально высокими эксплуатационными свойствами несомненным преимуществом обладают волокнисто-армированные КМК. Повышенные характеристики их являются следствием более высокого уровня физико-механических показателей современных волокнистых наполнителей и реализации значительно более сложного, чем для монолитной керамики, механизма разрушения КМК, особенно в условиях воздействия ударных нагрузок [4].

В качестве матриц для КМК используют различные керамические материалы на основе оксидов, карбидов, нитридов и боридов, например Al₂O₃, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, AlN, TiB₂, B₄C и др. Отметим, что среди волокнистых КМК наиболее широкое практическое применение получили композиты с SiC-матрицей, армированные различного типа карбидкремниевыми и углеродными волокнистыми материалами (нитями, лентами, тканями и др.).

Традиционные области применения этих материалов — ракетно-космическая техника (системы теплозащиты, теплонагруженные элементы корпуса космических летательных аппаратов и ракетных двигателей), печи различного типа и энергетические реакторы. Среди новых секторов применения можно отметить системы торможения в высоконагруженных транспортных средствах, элементы бронезащиты, размеростабильные конструкции, силовые оболочки для ТВЭЛов, элементы газотурбинных установок, газовые горелки, теплообменники [4].

Важнейшая проблема широкого практического применения КМК заключается в разработке экономически эффективной технологии их получения. Как правило, производство изделий из КМК представляет собой сложный и длительный процесс, основная стадия которого — уплотнение волокнистых каркасов (преформ) и пористых сред матричным материалом. Именно на этой стадии во многом формируется комплекс микроструктурных и эксплуатационных характеристик КМК. В принципе, существует достаточно много технологических методов, обеспечивающих введение (инфильтрацию) матричного материала в волокнистую преформу и ее уплотнение. Обобщенная классификация базовых методов уплотнения пористых сред керамической матрицей с помощью различных твердо-, жидко- и газопарофазных методов представлена на рис. 1 [5-7].

Необходимо отметить, что каждая из этих трех групп методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит скеров и добавляют небольшое количество полимерного связующего, затем смесь прессуют и проводят спекание при высокой температуре [7, 9]. При сухом перемешивании проблемой может быть получение гомогенной смеси используемых компонентов, особенно при высоких содержаниях армирующего наполнителя. Дополнительные трудности могут возникнуть при использовании вискеров, которые имеют тенденцию к формированию агломератов, что значительно снижает плотность заготовки.

Из-за трудностей получения гомогенного материала при сухом смешивании для реализации твердофазных процессов получила широкое применение шликерная (растворная) технология, основанная на шликерной пропитке волокнистых каркасов с последующей их термообработкой. Обобщенная схема такого процесса показана на рис. 2. При работе по этой схеме необходимо, чтобы компоненты смеси не агрегировались, а были однородно распределены по объему жидкой смеси. Качество диспергирования улучшают перемешиванием и сверхзвуковой вибрацией. После перемешивания деталь можно формовать методом литья. Альтернативная технология состоит в нагревании, в результате которого удаляется вода,



Рис. 1. Основные методы уплотнения пористых сред керамическими матрицами

к получению КМК, различающихся как составом и структурой, так и свойствами. Желание получить КМК с максимально высокими характеристиками определило широкое распространение комбинированных многостадийных технологий, в которых на разных стадиях используются различные технологические процессы уплотнения пористых сред [8]. Далее последовательно рассмотрим основные базовые технологические методы уплотнения пористых сред керамической матрицей.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Среди методов получения КМК твердофазные технологии наименее распространены. Как правило, они являются модификацией порошкового метода получения технической керамики. Порошок матричного компонента смешивают с армирующим наполнителем в форме коротких волокон или ви-





после чего высушенную смесь подвергают холодной или горячей прессовке. Смешиванием в жидком растворе получают КМК, усиленные частицами, вискерами и короткими волокнами.

Для получения изделий из КМК, армированных непрерывными волокнами, твердофазная технология, как правило, реализуется как двухступенчатый процесс, в котором жгуты, ленты или ткани пропитываются шликером (например, путем протягивания через пропиточную ванну), являющимся суспензией частиц матрицы и связующего, а также возможных добавок, облегчающих спекание частиц [9, 10]. Далее осуществляется их сушка и из полученных полуфабрикатов формуются изделия. Окончательное формирование матрицы КМК происходит в ходе горячего прессования при 1700–1800 °С и давлении 100–200 МПа.

В работах [11, 12] представлена твердофазная технология получения изделий КМК с SiCматрицей. Непрерывные армирующие элементы (на основе высокомодульных углеродных волокон и стехиометрических SiC-волокон) насыщаются суспензией наноразмерного порошка SiC (частицы 20-30 нм), содержащей также связующее вещество и спекающие (сшивающие) добавки Al₂O₃, Y₂O₃ и SiO₂. После высушивания армирующий материал образует волокнистый листовой препрег. Листы раскраивают, укладывают в матрицу пресса и уплотняют методом горячего прессования. Наноразмерные порошки SiC и участвующие в спекании добавки Al₂O₃ и Y₂O₃ образуют эвтектику с кремнеземом, что позволяет вести процесс спекания при более низких параметрах (температура 1750-1800 °С и давление 15-20 МПа) и ограничить деградацию волокон. В литературе эта технология получила название NITE (Nanopowder Infiltration and Transient Eutectic Phase). NITE-процесс обеспечивает получение КМК с очень низкой конечной пористостью (приблизительно 3 %) и высокой теплопроводностью (20 Вт/(м·К)). Рабочие температуры эксплуатации такого КМК более 1400 °С.

В рамках твердофазной технологии могут быть получены керамические композиты, армированные углеродными нанотрубками (УНТ). Например, известны керамические композиты системы Al₂O₃/УНТ [13]. КМК получали методом горячего прессования (температура 2123 К и давление 30 МПа) смеси порошка оксида алюминия и УНТ. Причем смесь получали двумя способами — сухим и с применением раствора. Второй способ использовали с целью обеспечения лучшего диспергирования УНТ. Массовая доля УНТ в КМК достигала 12 %.

Применение этой технологии требует соблюдения двух условий. Во-первых, волокна должны сохранять свои свойства после воздействия высоких температур и давлений. Во-вторых, должно обеспечиваться эффективное протекание процесса спекания частиц. Главный недостаток метода — в ходе процесса формирования матрицы сохраняется вероятность деградации свойств армирующих волокон.

ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Можно выделить четыре основных варианта реализации жидкофазных методов: пропитка армирующего материала расплавом матрицы; пропитка преформы органометаллическим полимером и его пиролиз с образованием матричного остатка; методы, основанные на механизме реакционного спекания материала пористой заготовки в процессе фильтрации через нее химически активных реагентов; методы, основанные на золь-гель процессах.

Метод пропитки армирующего материала расплавом матрицы

Первый вариант данного метода предполагает пропитку армирующего наполнителя (который может быть также в виде подготовленного волокнистого каркаса) расплавом матричного материала. Метод достаточно широко используется для получения КМК с керамическими матрицами, имеющими относительно низкую температуру плавления, к которым прежде всего относится стекловидная керамика на основе боросиликатных, алюмосиликатных, алюмоборосиликатных, литиевосиликатных и других типов стекол. Определенные успехи в практической реализации этой технологии были достигнуты при изготовлении труб. Волокнистую преформу и мелкие куски стекла помещали в цилиндрическую пресс-форму, в которой под действием высоких температуры и давления расплавленное стекло пропитывало преформу [14].

Основные проблемы при этом связаны с высокой вязкостью расплавов керамических матриц, затрудняющей качественную межволоконную пропитку армирующих структур, и возможностью окисления волокон при контакте с расплавленной керамикой, что приводит к потере ими механических свойств [9, 15].

Метод, основанный на пиролизе органометаллических полимеров

Второй вариант жидкофазных технологий получения КМК основан на процессах высокотемпературного пиролиза органометаллических полимеров, которыми пропитывают преформу (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis). Технология PIP представляет собой один из самых передовых методов производства крупных изделий сложной формы из КМК. Процесс получения КМК по данной «полимерной» технологии включает стадии пропитки волокнистой заготовки жидким олигомером или его раствором в органическом растворителе, придания заготовке соответствующей формы, отверждения низкомолекулярного олиго-

22

мера, высокотемпературной термообработки с образованием керамического материала в результате деструкции предкерамического полимера. Метод не требует сложного оборудования, производителен, процесс проходит при относительно низкой температуре, что сводит к минимуму повреждение армирующих волокон. Микроструктура и состав матрицы могут быть адаптированы для конкретного применения путем смешивания полимеров.

При выборе исходного прекурсора учитывают ют вязкость связующего (способность проникать в пористую среду заготовки); выход кокса, определяющий необходимое число циклов инфильтрации и пиролиза; стехиометричность, микроструктуру и кристаллическую структуру кокса; программу нагрева в процессе пиролиза, что особенно критично для толстостенных заготовок; технологичность получаемых препрегов (например, их клейкость).

КМК с керамическими матрицами на основе кремния являются наиболее изученными композитами, получаемыми методом PIP. К настоящему времени разработаны предкерамические полимеры, позволяющие получать различные виды кремнийсодержащей керамики. Некото-

рые типы предкерамических полимеров, температуры их пиролиза и получаемая керамика приведены в табл. 1 [16]. Эти полимеры могут плавиться при низкой температуре в диапазоне от комнатной температуры до 300 °С или растворяться в органических растворителях. Таким образом, они обладают превосходными технологическими свойствами, позволяющими эффективно использовать их в производстве волокнисто-армированных КМК. Наиболее широкое применение нашли КМК с матрицами на основе карбида кремния SiC и нитрида кремния Si₃N₄, получаемыми из поликарбоксиланов и полисилазанов.

Общая схема процесса PIP представлена на рис. 3.

В работе [17] приводится типовая технология получения КМК методом PIP на основе углеродных волокон и SiC-матрицы (типа C_f/SiC). Технология включает несколько последовательных стадий.

На первой стадии формуют волокнистый каркас, который затем пропитывают расплавленным кремнийорганическим связующим при температурах до 800 К. С повышением температуры олигомеры трансформируются в поликарбосиланы с одновременной полимеризацией при высоких давлениях (до 40 МПа). В результате вещество полимерной матрицы переводится в твердое состояние. Далее в диапазоне от 800 до 1300 К проводят термообработку матрицы, как правило, в автоклаве в инертной атмосфере при нормальном или повышенном давлении (до 100 МПа). При этом кремнийорганические полимеры разлагаются с образованием SiC. Это наиболее ответственная стадия процесса PIP. При пиролизе в заготовке начинают развиваться процессы термодеструкции матрицы, сопровождающиеся удалением газообразных продуктов (через систему образующихся пор) и образованием твердого кокса, обогашаюшегося атомами кремния. Ключевым моментом в процессе пиролиза является выбор температурно-временного режима, который обеспечил бы максимальное образование коксового остатка. Скорость подъема температуры лежит в диапазоне от нескольких градусов до нескольких десятков градусов в час. Продолжительность процесса пиролиза может достигать 300 ч и более. Пиролиз приводит к потере массы прекурсора — масса кокса составляет только 60-80 % от исходной массы полимерного связующего. Выбранный температурно-временной режим пиролиза оказывает значительное влияние на морфологию полученной SiC-матрицы. Высокие скорости нагрева и низкая окончательная

Таблица 1. Предкерамические полимерные прекурсоры и продукты их пиролиза

	Параметры		
Полимерный прекурсор	температура, °С	атмосфера	Матрица
Полиметилсилан	950	Ar	SiC
Полиметилвинилсилан	1000	Ar	SiC
Поликарбосилан	1400	N_2	SiC
Полититанокарбосилан	1300	N_2	$SiC_xO_yTi_z$
Полисилаэтилен	1000	N_2	SiC
Полигидридосилазан	1200	N_2	Si_3N_4
Полиметилсилазан	800	NH_3	Si_3N_4
Поливинилсилазан	1200	N_2	SiC_xN_y/C
Поливинилфенилсилазан	1000	N_2	Si_3N_4
Полициклометилсилазан	1000	Ar	Si ₃ N ₄ /SiC
Полиборонсиликонимид	1250	NH_3	BN / Si_3N_4
Полиметилсилоксан	1000	He	SiO_xC_y
Полифенилсилсесквиоксан	1400	Ar	SiC_xO_y



Рис. З. Общая схема процесса PIP

температура процесса приводят к значительной пористости и получению аморфной матрицы, тогда как кристаллическая матрица SiC с мелкодисперсным распределением пор может быть получена при низкой скорости нагрева и конечной температуре до 1600 °C. Для получения высококачественных КМК с минимальной пористостью и максимальными значениями плотности и механических свойств цикл пропитка - отверждение - пиролиз приходится повторять неоднократно (3-8 раз). Однако даже при этих **VCЛОВИЯХ КОНЕЧНАЯ ПОРИСТОСТЬ ОСТАЕТСЯ СУШЕ**ственной (10 % и более). Таким образом, в случае применения PIP-методов большая длительность производственного процесса получения плотного КМК обусловлена прежде всего необходимостью многократного повторения циклов пропитки исходной преформы органическими смолами с дальнейшим пиролизом для образования карбидкремниевой матрицы.

В работе [18] предложен метод изготовления КМК системы C_f/SiC-SiCN. Процесс включает насыщение под давлением волокнистого каркаса из углеволокнистой ткани суспензией порошка SiC (средний размер гранул 0,5 мкм), затем его пропитку органометаллическим полимерным прекурсором CERASETTM SN, который после пиролиза при 1273-1573 К образует карбонитридкремниевую (SiCN) матрицу. Использованный полимер имеет низкую вязкость, может быть переработан в окружающей воздушной среде, и, что не менее важно, он доступен в больших количествах при сравнительно низкой стоимости. В процессе пиролиза выход керамической матрицы 70 мас. %. Метод позволяет уменьшить остаточную пористость до 7,4 %.

Одно из наиболее важных направлений использования предкерамических полимеров и полимерной технологии открывают разработанные в последние годы нанометаллополимеры класса поликарбосиланов [19]. Они содержат гомогенно распределенные на молекулярном уровне металлосодержащие наночастицы, которые, оставаясь в структуре керамики в виде силицидов, нитридов и карбидов, позволяют стабилизировать наноразмерную структуру керамики до более высоких рабочих температур. Это свойство ценно для всех ранее перечисленных керамических компонентов КМК.

К основным недостаткам технологии PIP можно отнести:

 необходимость проведения нескольких циклов инфильтрация – уплотнение – пиролиз для получения плотного КМК;

– большую усадку в процессе пиролиза, приводящую к растрескиванию матрицы.

Улучшить качество получаемой керамической матрицы и, следовательно, уменьшить число циклов PIP можно, если для пропитки волокнистого каркаса использовать суспензию на основе жидкого прекурсора и высокодисперсных частиц матричной керамики.

Получение КМК методом жидкофазного реакционного спекания

Третий вариант жидкофазной технологии, используемый для получения КМК, основан на механизме реакционного спекания пористой заготовки в процессе фильтрации через нее расплава реакционно-активных металлов (процесс инфильтрации расплава МІ — Melt Infiltration или процесс инфильтрации реакционного расплава RMI — Reactive Melt Infiltration). В качестве заготовок обычно используют пористые полуфабрикаты, в состав которых обязательно входят углеграфитовые компоненты.

Наиболее часто эту технологию используют в процессах жидкофазного силицирования для получения KMK с SiC-матрицей (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration). В процессе LSI волокнистая преформа сначала насыщается тем или иным способом углеграфитовым материалом. Затем при температуре выше 1450 °C жидкий кремний под действием капиллярных сил и внешнего давления инфильтруется в пористую заготовку. В результате химического взаимодействия между расплавом кремния и углеграфитовым материалом по реакции

Si(xx) + C(TB) = SiC(TB)

образуется конечный продукт — плотная SiCматрица.

Как правило, выделяют два основных канала образования SiC при жидкофазном силицировании:

 образование слоя карбида кремния путем прямого взаимодействия расплава кремния с углеродом заготовки (гетерогенные процессы);

– твердофазная диффузия атомов углерода и кремния через слой образующегося SiC и их взаимодействие в объеме этого слоя (гомогенные процессы) или на поверхности поры (гетерогенные процессы). Именно твердофазная диффузия становится основным лимитирующим фактором процесса после образования первичного слоя SiC на поверхности пор.

Так как процесс протекает при высокой температуре, а расплав кремния представляет собой очень агрессивную среду, то наиболее эффективным является применение достаточно стабильных волокон (таких, как высокомодульные (графитированные) углеродные волокна или стехиометрические SiC-волокна). Более того, в ряде случаев даже они должны быть защищены соответствующим межфазным покрытием, таким как двойное C/SiC или BN/SiC [11].

Данные технологические процессы по сравнению с другими методами обладают такими достоинствами, как доступное и недорогое сырье; относительно простое технологическое оборудование для его реализации; экономическая эффективность процесса, обусловленная его небольшой продолжительностью и компактностью с возможностью реализации нескольких стадий в одном цикле термообработки; возможность изготовления изделий в широком диапазоне размеров и форм; высокая относительная плотность получаемого материала (95–99 %) и, как следствие, его достаточно высокие герметичность и теплопроводность; матрица имеет плотную, практически беспористую структуру.

К недостаткам технологии LSI можно отнести деградацию армирующих волокон от воздействия расплава кремния; возможное присутствие в матрице свободного остаточного кремния, понижающего жаростойкость и сопротивление ползучести композита; протекание процесса при относительно высоких температурах (выше 1700 K).

Применительно к волокнисто-армированным КМК эта жидкофазная технология имеет несколько модификаций, различающихся прежде всего способом введения в волокнистый каркас углеродного наполнителя. Наиболее часто встречаются две модификации:

 пропитка армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок;

 пропитка полимерным связующим с последующей карбонизацией связующего и образованием в межволоконном пространстве кокса — углеродной матрицы, т. е. получение полуфабриката на основе углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ).

Процессы LSI с пропиткой армирующего материала суспензией. Обязательное условие для успешной реализации этой модификации процесса LSI — нанесение на армирующие волокна защитных покрытий. На практике наиболее часто используют два основных варианта процессов получения и подготовки преформ для этой модификации LSI [5]. Эти варианты условно могут быть названы как процессы «препреговые» (Prepreg MI) и «литья суспензии» (Slurry Cast MI).

В «препреговой» технологии однонаправленные волокнистые материалы (нити, жгуты) сначала покрывают межфазным и защитным слоем (например, BN и Si₃N₄) с помощью газофазного процесса осаждения (процесс CVD). Затем они пропитываются суспензией, содержащей полимерную связку и порошки углеродных материалов и SiC. Далее пропитанный полуфабрикат формуется в однонаправленные листовые препреги путем, например, «мокрой» намотки на цилиндрический барабан. Для получения преформы заданной структуры армирования листы препрега раскраивают, укладывают соответствующим образом в формообразующую оснастку и подвергают уплотнению и термообработке для отверждения полимерного связующего. Матрица композита на данном этапе состоит из порошков SiC, углерода и полимерного

связующего. Во время высокотемпературного пиролиза часть связующего превращается в пористую углеродную матрицу, которая позволяет сохранить форму заготовки. Окончательное уплотнение осуществляют путем инфильтрации пористой заготовки расплавом Si, в ходе которой кремний вступает в реакцию с углеродом в заготовке и формирует непрерывную SiC-фазу в матрице. Таким образом может быть получен KMK пористостью менее 2 об. %.

В процессе «литья суспензии» в качестве армирующего материала используют тканые полуфабрикаты — ткани 2D, которые раскраивают и укладывают для формирования преформы, или 3D-тканый (или плетеный) полуфабрикат в форме заготовки. Затем по технологии CVD на волокна преформы наносят защитные слои. На следующей стадии преформу, которая все еще остается пористой, пропитывают суспензией, содержащей порошок SiC и (или) углерода. Окончательное уплотнение преформы осуществляется с помощью инфильтрации расплава кремния. Готовый КМК, полученный по данному варианту LSI, имеет остаточную пористость ~6 об. %. Причем большая часть этой пористости является результатом образования закрытых пор в пучках волокон, образующихся на стадии CVD, что делает их недоступными для суспензии и расплава Si на более поздних стадиях процесса.

В целом считается, что «препреговая» технология позволяет более эффективно использовать прочность волокон и обеспечивать необходимый уровень механических характеристик КМК при меньшем содержании волокон [5]. Это связано прежде всего с тем, что в «препреговой» технологии используют однонаправленные ленты, поэтому волокна могут быть более точно ориентированы в плоскости композита, тем самым минимизируя нагрузку сдвига волокон во время разрушения КМК.

Процессы LSI с пропиткой армирующего материала полимерным связующим и его пиролизом. Эта модификация технологии LSI рассматривается в настоящее время как наиболее перспективная для получения КМК с SiC-матрицей. Первые попытки получения КМК системы C_f/C-SiC методом LSI из углеродуглеродных заготовок были осуществлены более 30 лет назад. В настоящее время разработаны такие варианты данной модификации LSI, которые позволяют использовать неграфитированные углеродные волокна без защитного покрытия, что значительно повысило экономическую эффективность получения КМК [5, 20].

Об этой модификации LSI-процесса дает представление схема, показанная на рис. 4. Процесс можно разделить на три основные стадии: 1) получение углепластикового композита с полимерной матрицей, имеющей при пиролизе высокий массовый выход кокса; для этого, как правило, коммер-



Рис. 4. Схема процесса получения КМК с SiC-матрицей методом силицирования карбонизированного углепластика

чески доступны фенольные или фурановые смолы, используемые для изготовления полуфабрикатов такими традиционными для полимерных композитов методами, как автоклавное формование, горячее прессование или намотка; 2) пиролиз углепластикового композита в инертной атмосфере (например, азота) или в вакууме при температуре выше 900 °С для преобразования полимерной матрицы в аморфный углерод (образование углеродуглеродных композиционных материалов), объем полимера уменьшается примерно на 50–75 %; 3) заполнение микротрещин заготовки за счет капиллярного эффекта открытых пор и низкой вязкости расплава кремния.

Реакция между углеродной матрицей и жидким Si приводит к инкапсулированию углеродных волокон в карбиде кремния. Полученный КМК, как правило, включает следующие компоненты: углеродные волокна и матрицу, состоящую из остаточного углерода, карбида кремния и некоторого количества непрореагировавшего кремния. Так как несущая способность такого КМК во многом обеспечивается инкапсулированными углерод-углеродными областями, этот материал также называется C_f/C-SiC композитом.

КМК, изготавливаемые по этой технологии, могут иметь различные структуры, полученные либо послойной укладкой ткани или однонаправленных слоев, либо хаотичным армированием волокнами различной длины. Надо отметить, что применение технологии прессования хаотично армированных заготовок, позволяет значительно удешевить и упростить производство деталей различного назначения. Кроме того, такие квазиизотропные КМК по сравнению с ортотропными структурами на основе тканей и однонаправленных лент имеют более высокую теплопроводность в направлении, перпендикулярном поверхности прессования. Это может быть критичным для изделий, работающих в условиях высоких температурных градиентов, например тормозных дисков.

В состав связующего, которым пропитывается волокнистый материал, обычно входят различные порошкообразные добавки (нано- и микроразмерные). Например, в полимерное связующее вводят порошки нефтяного кокса, карбида кремния, нитрида бора, графита, сульфида марганца и других веществ. В состав связующего может входить также порошок кремния. В этом случае говорят о процессе с частичным или полным внутренним силицированием.

Достоинство рассматриваемой технологии возможность соединения отдельных элементов конструкции на стадии силицирования. Для этого используют углеродистые пасты с добавкой углеродного войлока или углеродной ткани. Готовые пористые углерод-углеродные составные части изделия соединяют, устанавливая в нужное положение. В процессе силицирования расплав кремния, протекая в пространство между соединенными поверхностями, вступает в реакцию с углеродным материалом, чтобы преобразовать его в SiC и укрепить соединение поверхностей. Таким образом, устраняется дорогая и сложная механическая обработка КМК, а также необходимость в дополнительном механическом соединении или использовании керамических клеев.

Кроме того, процесс LSI позволяет реализовать процесс получения реакционно-связанных SiSiC-слоев на поверхности изделия. Добавление пористых углеродистых слоев и дополнительных гранул кремния может привести к формированию на поверхности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) достаточно износостойких покрытий одновременно с формированием SiC внутри УУКМ в рамках простого и экономичного способа.

По сравнению с другими методами получения КМК технология LSI и ее модификации считаются наиболее перспективными для получения триботехнических, баллистических, радиационно- и жаростойких КМК с SiC-матрицей, а также наиболее экономически привлекательными для организации серийного производства изделий из этих материалов [5].

Золь-гель технологии получения КМК

Большие возможности улучшения физикомеханических характеристик КМК связаны с разработкой методов, обеспечивающих формирование мелкозернистой структуры керамической матрицы. Наиболее перспективно для получения таких композитов формование керамической матрицы из растворов с использованием золь-гель

26

процессов [9]. Золь-гель процесс — технология изготовления материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой ультрадисперсной среды. Низковязкий жидкий золь легко пропитывает каркас из непрерывных волокон, проникая и в межволоконное пространство. С другой стороны, можно получить однородное распределение дисперсных частиц наполнителя или дискретных волокон (например, вискеров), смешивая их с матрицей в гель или золь состояниях. После высушивания композиционный материал, как правило, получают методом горячего прессования. К недостаткам этой технологии можно отнести большую усадку и низкий выход матрицы, вследствие чего процесс пропитки приходится повторять несколько раз.

Наиболее часто золь-гель технологию применяют для получения оксидной керамики $(Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2$ и др.) [9, 21]. Вместе с тем имеется информация об использовании этой технологии для получения неоксидной керамики, например SiC и Si₃N₄, которая синтезировалась как в виде наночастиц, так и в виде нитевидных кристаллов (вискеров) [22].

ГАЗО- И ПАРОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Газофазные методы получения КМК основаны на уплотнении пористых сред в процессе фильтрации газообразных химических реагентов, их термического разложения и газофазного химического осаждения матричного материала на поверхности пор (на поверхности волокон для волокнистых преформ). Метод получил название CVI (Chemical Vapor Infiltration). Фактически технология CVI является модификацией процессов химического газофазного осаждения материалов на поверхности заготовки (процессы CVD — Chemical Vapor Deposition). В процессах CVI в отличие от CVD осаждение материала осуществляется в объеме пористой преформы на поверхности пор.

Осаждение тугоплавких веществ из газовой фазы ведется двумя основными способами: ат-

мосферным (чаще всего в присутствии большого количества газов-разбавителей) и вакуумным (часто без газов-разбавителей). Большие разбавления или пониженные давления преследуют одну из практических целей: обеспечить протекание процесса образования конденсированной фазы в гетерогенном режиме и исключить образование ее в объеме реактора («гомогенно»). Процессы CVI сопровождаются рядом физикохимических явлений, основными из которых являются массоперенос прекурсора и продуктов его химического разложения в пористой среде преформы; гомогенные и гетерогенные химические реакции в объеме пористой среды.

В производстве КМК методами CVI рассматривалась возможность использования в качестве матрицы следующих керамических материалов: SiC, Si₃N₄, BN, TiB₂, B₄C, Al₂O₃, TiC, Cr₃C₂, HfC, ZrO₂ и др. [23, 24]. В табл. 2 для этих типов матриц приведены типичные газообразные прекурсоры и используемые химические реакции [22]. Однако относительно широкое промышленное применение и коммерческую значимость пока имеют только КМК с SiC-матрицей.

Достоинства процессов CVI заключаются в следующем:

– возможность получения практически любых керамических матричных материалов;

 возможность получения КМК с матрицами, имеющими очень высокие температуры плавления, при относительно низких температурах процесса;

 высокая универсальность — большое количество преформ различной формы и размеров могут быть одновременно размещены в большой печи;

 – минимальное механическое, термическое и химическое воздействие на армирующие волокна;

 – большая гибкость процессов CVI, позволяющая получать материалы с разной степенью насыщения матрицей;

 возможность получения SiC-матрицы высокого качества по чистоте и кристалличности, что недостижимо при других методах получения KMK;

 возможность получения КМК с более высокими физико-механическими характеристиками;

Табли∟	ца 2. К	Керамические матрицы и типичные химические реакции их получения в процессах (CV
--------	----------------	---	----

· · · · ·	• •	• • • • •
Матрица	Армирующие волокна	Химическая реакция
С	Углеродные	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$
SiC	Углеродные, SiC, Al ₂ O ₃	$CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC + 3HCl$
TiC	Углеродные	$TiCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow TiC + 4HCl$
B_4C	»	$4BCl_3 + CH_4 + H_2 \rightarrow B_4C + 12HCl$
ZrC	»	$ZrCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow ZrC + 4HCl$
Cr_3C_2	Al_2O_3	$CrCl_x + CH_4 + H_2 \rightarrow Cr_3C_2 + HCl$
TaC	Углеродные	$TaCl_5 + CH_4 + H_2 \rightarrow TaC + HCl$
Si_3N_4	Углеродные, SiC, Al ₂ O ₃	3 SiCl ₄ + 4NH ₃ + H ₂ \rightarrow Si ₃ N ₄ + 12HCl
BN	BN, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C	$BX_3 + NH_3 + H_2 \rightarrow BN + 3HX (X = Cl, F)$
TiB ₂	Углеродные, SiC, Al ₂ O ₃	$TiCl_4 + 2BCl_3 + H_2 \rightarrow TiB_2 + 10HCl$
ZrO_2	Углеродные, Al ₂ O ₃	$ZrCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 \rightarrow ZrCl_4 + 2H_2O + 2CO \rightarrow ZrO_2 + 2CO + 4HCl$
Al ₂ O ₃	» »	$2\text{AlCl}_4 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$

 – более широкие возможности для контроля и управления процессом.

К недостаткам процессов CVI можно отнести: длительный производственный цикл; значительную конечную пористость (10–15 %) и, следовательно, недостаточные теплопроводность и герметичность; высокую стоимость получаемых КМК.

Важным условием достижения высокой степени насыщения волокнистых каркасов материалом матрицы является продолжительность периода, в котором пористость заготовок в ходе процесса CVI носит открытый характер.

В практике производства КМК в основном получили развитие пять модификаций метода CVI [24, 25]: изотермическая, термоградиентная, изотермическая и термоградиентная с принудительной фильтрацией, с пульсацией давления. Наибольшее практическое применение в настоящее время нашли изотермический и термоградиентный варианты метода CVI.

Изотермический метод (Isothermal CVI — I-CVI) реализуется в равномерно обогреваемой камере, т. е. границы и объем пористого каркаса имеют одинаковую температуру. Особенность I-CVI заключается в том, что в процессе насыщения волокнистого каркаса растущая матрица может преждевременно перекрыть поверхностные поры, при этом закрыв доступ химических реагентов в глубь каркаса. Для возобновления процесса поры должны быть вскрыты механическим путем. С целью получения более плотного и однородного КМК цикл насыщение - механическая обработка многократно повторяют, а процесс вынуждены проводить при таких режимах, которые обеспечивают низкие скорости осаждения матрицы. Формирование высококачественных КМК может занимать достаточно длительный срок (до нескольких месяцев). Невысокие скорости процесса I-CVI связаны с необходимостью согласования скорости доставки прекурсора в глубь пористой среды и скорости разложения прекурсора на нагретой поверхности пор. Главным процессом, обеспечивающим доставку реагента в глубь пористой заготовки и отвод продуктов его пиролиза в ходе I-CVI является диффузия [24]. Проведение процессов при низких температурах и давлениях благоприятствует осаждению матричного материала на внутренних поверхностях пористого каркаса, поскольку при этом снижается скорость реакций разложения реагентов и повышается длина свободного пробега молекул, что, в свою очередь, приводит к повышению коэффициента диффузии реагента в глубь пористой заготовки.

С повышением температуры процесса скорость химического разложения возрастает экспоненциально. Лимитирующим фактором процесса при высоких температурах становится скорость диффузии прекурсора в пористую среду. При этом возникает градиент концентрации прекурсора по толщине преформы с ее уменьшением от поверхности к центру. В результате происходит более быстрый рост матрицы в поверхностных слоях преформы. В результате КМК, получаемые по этой технологии, обычно обладают достаточно высокой остаточной пористостью и градиентом плотности.

В целом процессы I-CVI довольно легко приспособить к различным видам пористых заготовок (по форме и размерам). Кроме того, заготовки, имеющие различные размеры и формы, легко могут быть одновременно насыщены в ходе одного технологического процесса.

К недостаткам процессов I-CVI можно отнести их невысокую скорость протекания и поверхностное осаждение матричного материала, что ограничивает область эффективного применения их преимущественно тонкостенными изделиями.

Термоградиентный метод (Thermal Gradient CVI — TG-CVI) характеризуется наличием градиента температуры по толщине каркаса. В самом простом варианте температурный градиент создается путем помещения волокнистого каркаса на обогреваемую оправку или сердечник. Оправку нагревают пропусканием электрического тока через сердечник (резистивный метод нагрева). Прекурсор подается в пористую среду со стороны, имеющей более низкую температуру. Создание градиента температуры по толщине каркаса с повышением температуры от наружных областей к внутренним обеспечивает более благоприятный режим уплотнения каркаса с осаждением матрицы в наиболее горячей (внутренней) зоне и с движением фронта заполнения пор изнутри наружу (за счет перемещения температурного фронта осаждения по мере увеличения теплопроводности материала в результате его уплотнения). Метод термоградиентного CVI позволяет получать КМК высокой плотности за один цикл. характеризуется относительно большой скоростью осаждения и возможностью объемного уплотнения материала. Недостатки метода — сложное аппаратурное оформление и возможность уплотнения только одного изделия. Помимо традиционного (резистивного) метода нагрева в технологии TG-CVI для создания градиента температуры применяют также более прогрессивные методы индукционного и микроволнового нагрева. Последний метод особенно перспективен, так как тепло выделяется непосредственно в преформе и не требуется специальная тепловыделяющая оснастка.

Методы с принудительной фильтрацией. Изотермический метод с принудительной фильтрацией (бароградиентный, Isothermal-Forced Flow CVI — F-CVI) [10] отличается тем, что газ под давлением пропускается принудительно через изотермически нагреваемый пористый каркас. Возникающий при этом по толщине градиент давления определяется проницаемостью каркаса.

Термоградиентный метод с принудительной фильтрацией (Forced-Flow-Thermal Gradient CVI — F-TG-CVI) характеризуется градиентом температуры по толщине каркаса с течением газа через него принудительно под давлением [26]. В этом методе совмещены преимущества метода TG-CVI с преимуществами, которые дает принудительная фильтрация газа в пористую структуру каркаса, что особенно важно при уплотнении каркасов с низкой проницаемостью. Этот метод считается одним из наиболее перспективных направлений развития CVI-процессов. Вместе с тем методы CVI с принудительной фильтрацией технически весьма сложны и поэтому не нашли пока широкого применения в промышленности.

Процессы CVI с циклически изменяющимся давлением (Pulsed-Flow CVI — P-CVI) характеризуются периодическим повторением циклов заполнения реакционного объема газом (введение прекурсора в поры каркаса) и через некоторое время вакуумирования (выведение продуктов реакции разложения из пор каркаса) — режим давление – вакуум [27]. При соответствующем выборе параметров процесса с помощью метода с пульсирующим течением можно достичь объемного уплотнения каркаса.

Данные модификации метода CVI различаются прежде всего механизмом переноса газообразных компонентов в пористом каркасе. Считается, что в I-CVI и TG-CVI процессах основной механизм переноса компонентов диффузионный, тогда как в остальных вариантах метода CVI определяющий вклад в перенос вносит конвекция. На рис. 5 показаны направления газовых потоков (длинные стрелки) и диффузии (короткие стрелки) реагента внутрь заготовки. В зависимости от разновидности CVI заготовка может быть нагрета неравномерно, чем обусловлено наличие горячих или холодных поверхностей.

Получение КМК с SiC матрицей методом парофазного силицирования

К газофазным методам получения КМК с SiCматрицей относится процесс парофазного силицирования (Vapor Silicon Infiltration — VSI). Если методы жидкофазного силицирования LSI достаточно хорошо изучены и широко используются в практике производства карбидкремниевых КМК, то методы VSI — относительно новый и перспективный вариант процессов силицирования [28]. В основе процесса парофазного силицирования углеродистых заготовок лежат следующие основные физико-химические явления: испарение паров кремния с поверхности расплава кремния, находящегося в специальных тиглях; массоперенос паров кремния механизмами диффузии и конвекции к поверхности каркаса и их фильтрация в объем пористой среды, содержащей углерод; гетерогенное химическое взаимодействие паров кремния с углеродом каркаса, сопровождающееся образованием SiC; твердофазная диффузия углерода и кремния через формирующийся слой SiC;



Рис. 5. Схемы массопереноса прекурсора в различных вариантах CVI: *г* — горячая поверхность; *х* — холодная

уплотнение и эволюция пористой среды за счет образования матричного материала [29]. Процесс осуществляют при низких давлениях в инертной среде при 1500-2000 °С.

Были выделены две основные стадии прямого взаимодействия паров кремния с углеродом заготовки [29]. Первая (начальная) стадия характеризуется непосредственным взаимодействием паров кремния с углеродным материалом заготовки. В зависимости от режимов процесса и параметров пористой среды процесс лимитируется скоростью переноса паров кремния в глубь пор или скоростью взаимодействия кремния и углерода.

Вторая стадия процесса начинается после образования между объемом поры и углеродным материалом заготовки промежуточного карбидного слоя определенной толщины. На этой стадии основным механизмом доставки углерода на поверхность поры становится твердофазная диффузия углерода через поверхностный карбидный слой. На этой стадии должна учитываться комбинация из трех лимитирующих факторов — к скоростям переноса паров кремния и их взаимодействия с углеродом добавляется скорость твердофазной диффузии углерода через слой SiC.

В работе [28] приведено описание организации технологического процесса парофазного силицирования. Преформу из углеродных волокон с нанесенным на их поверхность двухслойным покрытием (слой пироуглерода и слой SiC, нанесенные методом CVD) пропитывали фенольной смолой (плюс 15 об. % наночастиц SiC) и подвергали пиролизу при максимальной температуре 1800 °C. Затем проводили парофазное силицирование углеродуглеродной заготовки в вакууме при различных температурах — от 1600 до 1700 °C в течение 3 ч. Было показано, что наилучшие результаты по плотности и пористости получаются при температуре процесса 1700 °С. При этом были достигнуты хорошие показатели предела прочности при изгибе (288–300 МПа).

Иногда VSI реализуют в варианте комбинированного парожидкофазного процесса силицирования. На его определенной стадии с помощью различных технологических приемов процесс переводят в режим образования SiC из жидкой фазы за счет конденсации пересыщенных паров кремния на поверхностях и в порах каркаса [30, 31]. Условия для конденсации паров кремния обычно обеспечивают за счет создания перепада температур между парами металла и силицируемой заготовкой при меньшей температуре заготовки.

Данный комбинированный парожидкофазный процесс может быть реализован для получения КМК и с другими типами карбидных матриц, например из карбида титана, после проведения процессов парожидкофазного титанирования [31].

Одно из достоинств процессов парофазного и парожидкофазного силицирования — возможность более тонкого по сравнению с технологией жидкофазного силицирования контроля и регулирования введения кремния в поры углеродсодержащего материала заготовок.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА КМК

Одна из важнейших проблем современной технологии — сведение к минимуму ее воздействия на окружающую среду, в том числе за счет оптимального использования материалов и энергии. Во многом решение данной проблемы связывают с широким применением микроволновой (MB) технологии, основанной на электромагнитном излучении сверхвысокой частоты (СВЧ) сантиметрового и дециметрового диапазонов. МВ технология представляет собой новый и мощный инструмент для обработки материалов, не поддающихся обычным способам переработки, а также для улучшения эксплуатационных характеристик существуюших материалов. Не менее важно, что МВ энергия передается объемно, а не поверхностно, как в традиционных системах нагрева, в результате чего реализуется значительно более быстрый и эффективный механизм передачи тепла. Использование МВ энергии в области высокотемпературной обработки приводит к сокращению длительности цикла термообработки, затрат энергии и труда, уменьшению нагрузки на окружающую среду. Например, удельное потребление энергии при спекании керамики снижается приблизительно на порядок величины по сравнению с традиционными методами. Еще более значительного снижения энергозатрат следует ожидать при реализации микроволнового процесса силицирования углеродсодержащих заготовок, который может быть в десятки раз более быстрым по сравнению с традиционным процессом. Все это способствует существенному снижению стоимости керамических изделий и их широкомасштабному использованию в современном массовом производстве.

Однако особые перспективы применения систем МВ нагрева связывают с совершенствованием технологий получения КМК. В настоящее время существуют три основных препятствия на пути дальнейшего роста рынка КМК: высокая стоимость, сложность обработки и надежность материалов. Таким образом, основные исследования, необходимые для расширения производства КМК, разработки новых промышленных решений и процессов получения КМК должны вестись по следующим направлениям:

 значительного сокращения времени обработки, увеличения выхода продукции и снижения издержек производства;

 улучшения контроля температуры и температурных градиентов, которые могут обеспечить получение материала с новой микроструктурой и морфологией, с повышенными техническими характеристиками или новыми возможностями;

 обеспечения лучшего использования тепловой энергии с последующим снижением потерь и переходом к более конкурентоспособному производству и снижению воздействия на окружающую среду.

Перспективы использования энергии МВизлучения в процессах синтеза и высокотемпературной обработки КМК связаны с отличительными особенностями микроволнового нагрева — объемным поглощением излучения, селективностью и безынерционностью. К настоящему времени были проведены исследования, которые продемонстрировали в лабораторном масштабе, что основные процессы для производства КМК (PIP, LSI и CVI) могут быть в значительной степени усовершенствованы за счет использования MB-технологии [32–34].

Использование МВ-нагрева в процессах СVI. Среди всех методов уплотнения CVI наиболее полно отвечает требованиям качества для промышленного производства КМК. Однако эта технология имеет недостатки, основными из которых являются относительно длительное время процесса и высокое потребление энергии.

МВ-нагрев может быть использован в качестве эффективной альтернативы традиционным методам лучистого и конвективного нагрева в процессах СVI для производства изделий из КМК. МВнагрев отличается от лучистого и конвективного нагрева тем, что энергия равномерно выделяется в компонентах заготовки. Возможен также быстрый и равномерный нагрев компонентов, что приводит к снижению температурных напряжений, порождаемых температурными градиентами. Температурные градиенты в случае МВ нагрева, как правило, значительно меньше по сравнению с возникающими при традиционных методах нагрева.

Кроме того, привлекательность применения микроволнового излучения связана с возможностью создания управляемого обратного профиля температуры в процессе нагревания волокнистой преформы [32]. Это обстоятельство послужило основой для разработки в последнее время ряда систем микроволнового нагрева в процессах CVI (MW-CVI) [34, 35]. В отличие от традиционных систем нагрева этот метод позволяет создать температурный градиент от центра заготовки к ее периферии. Поверхности обогреваемого образца получаются холоднее материала внутри него. потому что они теряют тепло за счет теплопроводности или излучения в окружающую атмосферу и к стенкам установки, которые намного холоднее, потому что они изготавливаются из материалов с низким значением диэлектрических потерь. Поэтому осаждение керамической матрицы происходит от середины заготовки к краям, избегая проблем, связанных с уплотнением внешних пор преформы. С помощью процесса MW-CVI при рабочих температурах от 900 до 1200 °С может быть получена высокочистая SiC-матрица с высокой плотностью. При этом могут быть уплотнены заготовки очень сложной геометрии, что представляет серьезную трудность при реализации термоградиентных процессов для традиционных CVI.

В работах [32, 33] по исследованию MW-CVI для получения карбидкремниевого KMK (образцы диаметром 50 и толщиной 10 мм) показано, что с помощью MB-технологии продолжительность процесса CVI может быть уменьшена со 100 до 20-30 ч.

В настоящее время существует проблема разработки промышленных установок для реализации процессов MW-CVI. Пока в литературе имеется информация только о нескольких примерах практической реализации процессов MW-CVI на лабораторном уровне [32, 33]. Причем в этих исследованиях были реализованы типичные лабораторные технические решения, которые не подходят для промышленного производства.

В работах [25, 34] приводится описание пилотной опытно-промышленной МВ-установки

для процесса MW-CVI уплотнения волокнистой преформы на основе карбидкремниевых волокон SiC-матрицей. На рис. 6 показана схема установки MW-CVI, на рис. 7 представлен общий вид реактора. Корпус реактора MW-CVI был изготовлен из нержавеющей стали (AISI 304). В реакторе использовали мешалку с функцией распределения электромагнитного поля в целях гарантированного однородного облучения заготовки микроволнами. Это необходимо для создания максимально возможной неправильной формы поля, позволяющей ограничить возникновение стоячих волн и горячих точек в аппликаторе. Два оптических пирометра были использованы для контроля и мониторинга температуры образца и изоляции.

Использование МВ-нагрева в процессах LSI. Процесс силицирования обычно реализуется в электровакуумных печах при температурах от 1700 (температура плавления кремния) до 2200 К. Процесс инерционный, требует значительных энергетических затрат и специальных мер по



Рис. 7. Общий вид опытно-промышленного реактора MW-CVI



Рис. 6. Схема установки МW-CVI [34]: *G* — генератор 2,45 ГГц, 6 кВт; *I* — трехпортовый циркулятор; *Z* — водяное охлаждение; *T* — автоматический блок настройки; *R* — переходник; *F* — кварцевое окно; *A* — аппликатор; *MS* — модовый смеситель; *P* — пирометр; *S* — система газовой очистки; *B* — барботер; *FC* — регулятор подачи; *TC* — регулятор температуры

защите элементов печи от длительного воздействия паров кремния. К тому же эта технология характеризуется неравномерным распределением температуры по объему полуфабриката в процессе нагрева, что приводит к неоднородности физикомеханических свойств получаемого КМК и возникновению значительных остаточных напряжений.

Разработка и исследование принципиально новых модификаций данной технологии создания перспективных КМК с применением SiC-матрицы основаны на следующих уникальных возможностях MB-излучения [36], позволяющих:

– проводить объемный нагрев материалов микроволновым излучением, обеспечивающим сведение к минимуму частичное закрытие пор вблизи поверхности изделия и прекращение фильтрации расплава кремния в глубину материала за счет такого температурного поля, при котором фронт интенсивной реакции силицирования идет изнутри, где температура максимальна, к поверхности изделия. Такая специфика процесса позволяет значительно сократить время процесса силицирования, а также получить конечные материалы с более высокой плотностью;

– контролировать выделение энергии и, следовательно, температуру в объеме термообрабатываемого изделия. Селективность поглощения микроволновой энергии делает возможным целенаправленное создание таких профилей температуры в объеме заготовки, которые обеспечивают управляемую эволюцию микроструктуры в течение процесса термообработки и предотвращают появление чрезмерных остаточных напряжений;

– максимально снижать термическую и химическую нагрузки на армирующие компоненты получаемого КМК вследствие быстрого и при необходимости селективного нагрева заготовки.

Серьезной проблемой для LSI является градиент температуры. Для объемных заготовок это может привести к плохому смачиванию кремнием материала заготовки внутри преформы. Соответствующее тепловое распределение внутри заготовки может существенно улучшить капиллярное движение кремния.

Технология LSI может быть улучшена за счет МВ-обработки благодаря более высокой скорости нагрева, которая может привести к уменьшению времени цикла, тем самым ограничить потребление энергии и, следовательно, сократить затраты. Кроме того, МВ-облучение может уменьшить температурные градиенты в инфильтрированной заготовке во время обработки и тем самым уменьшить количество термонаведенных трещин в материале. Эффективность применения МВ-нагрева в технологии LSI, например, показана в работе [37]. Использование МВ позволяет реализовать цикл нагрева с однородным распределением температуры в диапазоне до 2000 °C. При этом время процесса может быть существенно уменьшено (приблизительно на 60 %). Отмечается, что помимо очевидных производственных и экономических достоинств MBобработка за счет более равномерного нагрева до 2000 °C способствует перекристаллизации SiC. Это приводит к образованию более совершенной микроструктуры и улучшенным свойствам материала, что позволяет расширить область применения полученных KMK до температур выше 1400 °C.

Использование MB-нагрева в процессах PIP. Как известно PIP-процесс включает пропитку волокнистой заготовки жидким полимерным прекурсором, который отверждается, а затем в результате пиролиза полимер превращается в углеродный или керамический кокс. Отметим, что MB-нагрев может быть использован для реализации всех стадий получения КМК по технологии PIP. Использование MB-нагрева для пиролиза поликарбосилана описано в статьях [38, 39]. Кроме того, MB-нагрев приводит к превращению аморфных керамических продуктов пиролиза в кристаллический SiC в большей мере [40].

Таким образом, на лабораторных установках было показано, что все рассматриваемые процессы могут быть в значительной степени улучшены использованием МВ-излучения. Несмотря на это, ни один из этих процессов в настоящее время не использует МВ-излучение для нагрева в промышленных масштабах. Основными факторами, препятствующими промышленному внедрению этих методов нагрева, являются сложность взаимодействия мощного излучения с веществом (например, определение роли магнитной составляющей поля в проводящих или магнитных материалах); отсутствие фундаментальных данных по диэлектрическим и магнитным свойствам материалов; технические трудности, связанные с развитием непрерывных процессов и внутренних характеристик МВ-нагрева (например, развитие тепловой неустойчивости).

Решение указанных выше проблем, общих для всех технологий, может быть осуществлено следующими техническими путями [34]:

комбинацией микроволновых частот с целью достижения более равномерного электромагнитного поля и обеспечения большей гибкости, а также для тонкой настройки процесса. Например, применение комбинаций нескольких частот (0,915, 2,45 и 5,8 ГГц) для МВ-обработки КМК;

 мониторингом в реальном времени диэлектрических и проводящих свойств материалов в зависимости от температуры и стадии процесса (химический состав, пористость и др.);

– разработкой систем моделирования процессов на основе входных данных в режиме реального времени, совмещенных с системой мониторинга. Электромагнитная проблема, тепло- и массоперенос, течение многокомпонентного газа должны решаться для данных условий процесса (распределения электромагнитного поля, тепловых и диэлектрических свойств образца и всех материалов, конструкции реактора, мощности нагрева, давления в реакторе, расхода прекурсора и др.).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Использование различных технологий насыщения каркаса, типов армирующих волокон и вида армирующего наполнителя на их основе (непрерывное или рубленое волокно), структур и степени армирования каркаса дает возможность получать КМК с широким спектром эксплуатационных характеристик. В табл. З приведены характеристики монолитной карбидкремниевой керамики (RB SiC) и композитов с SiC-матрицей (армирование углеволокнами), получаемых газофазными (CVI и VSI) и жидкофазными (LPI и LSI) способами.

Структурно-технологические факторы существенно влияют на эксплуатационные характеристики изделий из КМК. Наилучшие физикомеханические характеристики имеют KMK. получаемые методами CVI и LPI. Это связано прежде всего с тем, что в процессе уплотнения каркаса армирующие волокна не травмируются и сохраняют свои свойства в конечном КМК. Из этих двух методов CVI самый дорогостоящий, так как время технологического цикла для получения качественного КМК может достигать нескольких недель и даже месяцев. С другой стороны, методы LSI и VSI, хотя и уступают другим методам по механическим характеристикам получаемых КМК (прежде всего за счет возможной деградации армирующих волокон), могут реализовываться в рамках одного, достаточно кратковременного, технологического цикла. При этом КМК имеют очень маленькую остаточную пористость. Именно поэтому методы LSI позволяют получать наиболее дешевые КМК и рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные и эффективные с коммерческой точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что в настоящее время существуют и нашли практическое развитие несколько технологий получения КМК, которые могут быть объединены в три группы методов, обеспечивающих уплотнение волокнистой преформы керамической матрицей с помощью различных твердо-, жидко-, газо- и парофазных процессов. Было отмечено, что каждая из этих трех групп методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах, протекающих как без взаимодействия, так и с взаимодействием прекурсоров с материалом преформы. Для каждого из базовых технологических методов были рассмотрены варианты и модификации их практической реализации, выявлены их особенности, достоинства и недостатки. Показано, что большие перспективы в совершенствовании методов получения КМК и улучшении их эксплуатационных характеристик имеет использование микроволновых систем нагрева.

Из результатов настоящего обзора видно, что применение различных базовых методов и их комбинирование в многостадийных процессах позволяет получать разнообразные КМК, различающиеся как составом и структурой, так и их свойствами. Показано, что технологические факторы существенно влияют на эксплуатационные характеристики изделий из КМК. Они также

······	-						-, -	
	RB SiC	C	VI	TDI		LSI		
Показатели	(Ceram Tec)	(SNECMA)	(MT Aerospace)	(EADS)	(DLR)	(SKT)	(SGL)*3	VSI
Плотность, г/см ³	3,15	2,1	2,1–2,2	1,8	1,9–2,0	>1,8	2/2,4	2,25
Пористость, %	0	10	10-15	10	2–5	-	2/<1	6
Предел прочности при	410	350	300-320	250	80-190	-	110/20-30	-
растяжении, МПа								
Деформация, %	-	0,9	0,6–0,9	0,5	0,15–0,35	0,23–0,3	0,3	-
Модуль Юнга, ГПа	-	90-100	90-100	65	50-70	-	65/20–30	-
Предел прочности, МПа:								
при сжатии	3500	580-700	450-550	590	210-320	-	470/250	-
при изгибе	-	500-700	450-500	500	160-300	130-240	190/50	288-300
Содержание волокна, об. %	0	45	42–47	46	55-65	-	-	40
Температурный коэффи-								
циент линейного расшире-								
ния*2, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ :								
	-	3	3	1,16	-1-2,5	0,8–1,54	-0,3/1,85	-
L 1	-	5	5	4,06	2,5–7	5,5–6,64	-0,03-1,36/3	-
при температуре, °С		1000		700	1500		300-1200	-
Теплопроводность, Вт/(м⋅К):								
	115	14,3–20,6	14	11,3–12,6	17,0–22,6	12-22	23–12	-
<u>1</u>	115	6,5–5,9	7	5,3–5,5	7,5–10,3	28–35	40-20	-
при температуре, °С		1000		1500	200–1650		20-1200	-
Удельная теплоемкость,	600	620-1400	-	900-1600	690–1550	-	-	-
Дж/(кг·К)								
*1 В скобках указан произво	питель							

Таблица 3. Некоторые типичные свойства реакционно-спеченной SiC-керамики и КМК с карбидкремниевой матрицей. полученных различными производственными методами [5, 28, 41]*1

*² Параллельное ∥ и перпендикулярное ⊥ направление волокон.

^{*3} Значения для различных типов армирования: ткань / короткие волокна.

влияют и на конечную стоимость получаемого КМК, которая может различаться в несколько раз. Поэтому перед потребителем, как правило,

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.

2. **Saito, S.** Fine ceramics / S. Saito. — Tokyo : Elsevier, 1988. — 347 p.

3. *Carter, M. B.* Ceramic materials: science and engineering / *M. B. Carter, M. G. Norton.* — Springer, 2007. — 716 p.

4. *Гаршин, А. П.* Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнистоармированной карбидкремниевой керамики / *А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 43–52.

Garshin, A. P. Analysis of the status and prospects for the commercial use of fiber-reinforced silicon-carbide ceramics / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, №1. — P. 62–70.

5. Hanbook of ceramic composites / ed. by P. Narottam. — Bansal. — Boston, Dordrecht, London : Kluver Academic Publishers, 2005. — P. 554.

6. **Кулик, В. И.** Системы торможения на основе фрикционных волокнисто-армированных композиционных материалов с углеродной и керамической матрицей / В. И. Кулик, А. С. Нилов, А. П. Гаршин // Респ. межвед. сб. науч. тр. Вып. 30. — Минск : Белорусская наука, 2007. — С. 83–94.

7. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.

8. **Кулик, В. И.** Концепция описания эволюции пористых сред в многостадийных процессах их уплотнения углеграфитовыми и керамическими материалами / В. И. Кулик, А. В. Кулик // Материалы Международного симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые материалы. Сварка». В 2 ч. Ч. 1. — Минск : Институт порошковой металлургии ГНПО ПМ, 2011. — С. 173–181.

9. **Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. — М. : Техносфера, 2003. — 408 с.

10. **Naslain, R.** Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends / *R. Naslain* // Adv. Compos. Mater. — 1999. — Vol. 8, $\mathbb{N} = 1$. — P. 3–16.

11. **Naslain, R.** Si-matrix composite materials for advanced jet endines / *R. Naslain, F. Cristin* // MRS Bulletin. — 2003. — № 9. — P. 854–858.

12. *Katoh, Y.* SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications / *Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato //* J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329–333, Part A. — P. 587–591.

13. *Lim, D.-S.* Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina – CNT composites / *D.-S. Lim, D.-H. You, H.-J. Choi* [et al.] // Wear. — 2005. — Vol. 259. — P. 539–544.

14. **Prewo, K. M.** Fibre reinforced glasses and glass-ceramics / *K. M. Prewo* // In Glasses and Glass-Ceramics / ed. by M. H. Lewis. — Chapman and Hall, New York, 1989. — P. 336–368.

15. **Конкин, А. А.** Термо-жаростойкие и негорючие волокна / *А. А. Конкин.* — М. : Химия, 1978. — 424 с.

стоит задача выбора оптимального материала и технологии, которая обычно решается исходя из компромисса по критерию цена – качество.

16. *Zheng, G.* Interface modification of carbon reinforced SiC composites prepared by Policarbosilane Impregnation – Pyrolysis Method / *G. Zheng //* Ph–D Thesis. — Graduate School of Marine Science and Engineering, Nagasaki University, December 1998. — 124 p.

17. *Fitzer, E.* Fiber-reinforced silicon carbide / *E. Fitzer, R. Gadow* // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65. — P. 326–335.

18. **Rak Z. S.** C_f /SiC composites by a novel manufacturing method / Z. S. Rak, L. D. Berkeveld, G. Snijders // ECN-RX-00-040, December 2000. — 21 p.

19. Стороженко, П. А. Новые бескислородные предкерамические полимеры – нанометаллополикарбосиланы и наноразмерные наполнители – уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П. А. Стороженко, А. М. Цирлин, С. П. Губин [и др.] // Серия «Критические технологии. Мембраны». — 2005. — Vol. 28, № 4. — С. 68-74.

20. *Krenkel, W.* Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-Process) / *W. Krenkel* // Ceram. Eng. and Sci. Proc. (Ed.: Am. Ceram. Soc.). — 2001. — Vol. 22, № 3. — P. 443–454.

21. **Максимов, А. И.** Основы золь-гель технологии и нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. — СПб. : Элмор, 2008. — 255 с.

22. Семченко, Г. Д. Синтез новообразований при термообработке в азотной среде и при ГП шихт из SiC и Si₃N₄ с использованием золь-гель композиций / Г. Д. Семченко, Л. А. Анголенко, И. Н. Опрышко [и др.] // Тез. докл. V Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы», 20–27 июня 2004 г., г. Сыктывкар, 2004. — С. 14.

23. Composite Materials Handbook. — Vol. 5. Ceramic Matrix Composites. — Department of Defense Handbook. — MIL-HDBK-17-5, June 2002. — 246 p.

24. **Besmann, T. M.** Vapor-phase fabrication and properties of continuous-filament ceramic composites / *T. M. Besmann, B. W. Sheldon, R. A. Lowden, D. P. Stinton //* Sci. — 1991. — Vol. 253. — P. 1104–1109.

25. *Lazzeri, A.* CVI Processing of ceramic matrix composites / *A. Lazzeri //* Ceramics and Composites Processing Methods, Am. Ceram. Soc. : John Wiley & Sons, Inc., 2012 — P. 313–349.

26. **Bessmann, T. M.** Fabrication of ceramic composites: forced CVI / *T. M. Bessmann, J. C. McLaughlin, H.-T. Lin //* J. Nucl. Mat. — 1995. — Vol. 219. — P. 31–35.

27. *Sugiyma, K.* Pulse chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC partculate preform using an r. f. heating system / *K. Sugiyma, Y. Ohzawa //* J. Mater. Sci. Lett. — 1990. — Vol. 25. — P. 4511–4517.

28. **Zhou**, **Q**. Fabrication of C_f/SiC composites by vapor silicon infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang [et al.] // Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 7. — P. 2338–2340.

29. **Кулик, В. И.** Моделирование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парофазного реакционного спекания / В. И. Кулик, А. В. Кулик // Сб. трудов 10-й междунар. науч.-техн. конф.: «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». — Минск : Беларуская навука, 2012 г. — С. 76-85.

30. **Пат. 2543242 РФ.** Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидкремниевых материалов / Бушуев В. М., Чунаев В. Ю., Бушуев М. В., Оболенский Д. С. ; заявл. 11.12.12 ; опубл. 27.02.15, Бюл. № 17.

31. Пат. 2543243 РФ. Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе матрицы из карбидов металлов, получаемой с применением способа регулируемого введения металла в поры углеродсодержащего материала заготовок / Бушуев В. М., Чунаев В. Ю., Бушуев М. В., Оболенский Д. С. ; заявл. 11.12.12 ; опубл. 27.02.15, Бюл. № 17.

32. *Yin, Y.* Microwave assisted chemical vapor infiltration for ceramic matrix composites / *Y. Yin, J. G. P. Binner, T. E. Cross //* Ceram. Trans. — 1997. — Vol. 80. — P. 349–356.

33. *Timms, L. A.* Reducing chemical vapor infiltration time for ceramic matrix composites / *L. A. Timms, W. Westby, C. Prentice* [et al.] // J. Microscopy. — 2001. – Vol. 201, № 2. — P. 316–323.

34. Lazzeri, A. Modeling and development of a microwave heated pilot plant for the production of SiC-based ceramic matrix composites / A. Lazzeri, B. Cioni // Int. J. Chem. React. Eng. -2008. - N = 6. - P. 1-23.

35. *Jaglin, D.* Microwave heated chemical vapor infiltration: densification mechanism of SiCf/SiC composites / *D. Jaglin, J. G. P. Binner, B. Vaidhyanathan* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 9. — P. 2710–2717. 36. *Karandikar, P. G.* Microwave assisted (mass) processing of metal-ceramic and reaction-bonded composites / *P. G. Karandikar, M. K. Aghajanian, D. Agrawal, J. Cheng* // Ceram. Eng. and Sci. Proc. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 435–446.

37. **Пат. 20040238794 A1 US.** Microwave processing of composite bodies made by an infiltration route / Karandikar P. G., Aghajanian M. K., Ortiz L. ; заявл. 30.05.03 ; опубл. 02.12.04.

38. **Shan, T. H. A.** Microwave curing of silicon carbide ceramics from a polycarbosilane precursor / *T. H. A. Shan, R. Cozens, Y. L. Tian, I. Ahmad //* Mat. Res. SOC Symp. Proc., Pittsburgh, PA, 1994. — Vol. 347. — P. 729–734.

39. Cozens, R. F. Microwave processing of polycarbosilane and its use as a ceramic joining aid / R. F. Cozens, T. H. A. Shan, Y. L. Tian [et al.] // Proc. of the 30th IMPI Microwave Symposium, International Microwave Power Institute, Manassas, VA. — 1995.

40. **Danko, G. A.** Comparison of microwave hybrid and conventional heating of preceramic polymers to form silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics / *G. A. Danko, R. Silberglitt, P. Colombo* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83. — P. 1617–1625.

41. *Heidenreich, B.* Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration / *B. Heidenreich* // 6th International conf. on high temperature ceramic matrix composites, New Delhi, India, 2007. — 6 p. \blacksquare

Получено 01.11.16 © А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г. г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

WWW.ic-refractories.eu



Поздравляем юбиляра

К 70-летию ВАЛЕРИЯ АНТОНОВИЧА КОНОНОВА

24 апреля 2017 г. исполнилось 70 лет техническому директору ООО «Шибер» Валерию Антоновичу Кононову, одному из ведущих специалистов отечественной огнеупорной промышленности.

В. А. Кононов родился в Ленинграде в 1947 г. С 1952 г. проживал в г. Боровичи Новгородской области, где в 1961 г. поступил в Боровичский горнокерамический техникум, который закончил в 1965 г. по специальности «Технология керамики и огнеупоров». Трудовой стаж В. А. Кононова начался в 1964 г. на Боровичском комбинате огнеупоров в должности ученика сортировщика, так как в соответствии с постановлением Правительства СССР учащиеся последнего курса техникума в течение года должны были пройти практику на рабочих местах. После окончания техникума в 1966 г. Валерий Антонович был направлен мастером на кирпичный завод в г. Старая Русса. За активную организационную деятельность. связанную с обеспечением работы цеха во время стихийного бедствия (наводнения), он в возрасте девятнадцати лет был назначен начальником цеха.

В 1966 г. В. А. Кононов был призван в армию и с 1966 по 1969 г. проходил воинскую службу в ракетных войсках. После службы в армии в 1969 г. поступил на дневное отделение Ленинградского технологического института, который закончил в 1974 г. по специальности «Технология огнеупорных и тугоплавких материалов».

После окончания института он был направлен на Внуковский завод огнеупорных изделий на работу мастером шамотного цеха, в 1975 г. назначен начальником нового цеха № 3 по производству плит для шиберных затворов. Принимал личное участие в создании и внедрении нескольких технологий производства плит. За время руководства В. А. Кононова в период с 1975 по 1984 г. годовая производительность цеха возросла с 50 до 4500 т, что позволило обеспечить плитами разливку через шиберные затворы более 35 % металла, производимого в России. Коллектив цеха, возглавляемого В. А. Кононовым, неоднократно награждался переходящим знаменем Минчермета СССР за победу в соревновании среди цехов огнеупорных предприятий страны.

В 1985 г. В. А. Кононов был переведен в ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР на должность главного технолога, а затем начальника технического отдела объединения. Во время работы в министерстве он участвовал в освоении проектных мощностей по производству новых огнеупоров: корундовых изделий и масс на заводе «Казогнеупор», изделий МКС-72 на Боровичском комбинате огнеупоров и др. Курировал государственные программы по замене импортных огнеупоров на отечественные на вводимых с помощью зарубежных фирм новых мини-заводах — Белорусского металлургического и Волжского трубного. Кури-



ровал деятельность трех отраслевых огнеупорных институтов, совместно со специалистами которых способствовал внедрению современных огнеупоров в огнеупорном и металлургическом производстве.

В 1993-1994 гг. В. А. Кононов работал за рубежом на строящемся металлургическом заводе в г. Аджакута, Нигерия.

В 1993 г. Валерий Антонович стал одним из создателей малого предприятия ОАО «Шибер», в котором с 1996 по 2005 г. он был генеральным директором. В настоящее время он является техническим директором этого предприятия и продолжает работы по созданию современных огнеупоров и оборудования для разливки стали через шиберные затворы. При его участии впервые в России были созданы и внедрены современные шиберные затворы и огнеупоры для малой металлургии и литейной промышленности.

По результатам научной и производственной деятельности им опубликованы 33 научные работы, получены 17 патентов и авторских свидетельств. В. А. Кононов — один из соавторов монографии «Магнезиальные огнеупоры» (Москва, Интермет Инжиниринг, 2004 г.), награжден медалью «Ветеран труда» и 3 медалями ВДНХ, знаком «Заслуженный изобретатель СССР».

На протяжении трудовой деятельности в огнеупорной промышленности Валерий Антонович проявил себя инициативным высококвалифицированным специалистом, умелым руководителем. Многолетним, активным добросовестным трудом он завоевал авторитет и уважение специалистов огнеупорной и металлургической отраслей промышленности.

Коллеги, редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют юбиляра, желают ему здоровья, успехов, благополучия.

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (🖂), П. В. Дякин², А. М. Гороховский³, Л. В. Остряков³

 ¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия
 ² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
 ³ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

УДК 666.762.1.017:620.181.428.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава из плавленого бокситокорунда, кварцевого стекла, реактивного глинозема^{*}

Изучено влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе BKBC сложного состава с различным содержанием Al₂O₃ и SiO₂. Для материалов всех составов установлены три характерных интервала температур изотермического обжига: преимущественного спекания или усадки (900–1200 °C), преимущественной муллитизации, сопровождаемой ростом (1200–1400 °C), и спекания замуллитизированного материала (1400–1600 °C). Приведен сопоставительный анализ спекания и муллитизации материалов в режимах неизотермического нагрева и изотермического обжига. Установлено, что уже в процессе нагрева до заданной температуры обжига отмечается заметное уменьшение пористости и существенное спекание или муллитизация.

Ключевые слова: боксит, бокситокорунд, реактивный глинозем, BKBC, кварцевое стекло, спекание, усадка, муллитизация, рост, неизотермический нагрев.

предыдущей статье [1] настоящей серии В предыдущен статье годинатов о получении плавленого бокситокорунда как базового компонента ВКВС композиционного состава. На образцах с различным содержанием Al₂O₃ и SiO₂ проведены дилатометрические исследования, позволившие установить интервалы температур их спекания (усадки) и муллитизации (роста). Цель настоящей работы — изучение влияния температуры изотермического обжига в интервале 900-1600 °С на некоторые свойства тех же материалов, проведение сопоставительного анализа показателей спекания (усадки) и муллитизации (роста) в режиме неизотермического нагрева до 1500 °С и обжига с изотермической выдержкой 1 ч.

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

Влияние температуры изотермического обжига на свойства материалов

Как и в предыдущих работах [1–5], образцы в виде отливок размерами 10×10×80 мм после их сушки подвергали обжигу в электропечи в интервале 900–1600 °С с изотермической выдержкой при заданной температуре 1 ч. Химический состав и другие характеристики исходных отливок приведены в статье [1]. После обжига образцов определяли показатели их линейной усадки или роста, открытой пористости, кажущейся плотности и предела прочности при изгибе. На рис. 1 представлена зависимость этих показателей от температуры обжига образцов как исходного состава, так и с содержанием 10, 20 и 30 % реактивного глинозема.

Изученные показатели для материалов всех составов существенно изменяются в трех характерных интервалах температур. В интервале 900–1200 °С отмечается преимущественное спекание материалов, сопровождаемое усадкой, а соответственно, уменьшением пористости, ростом плотности и прочности. В интервале 1200–1400 °С, соответствующем процессу муллитизации, сопровождающейся ростом, отмечается рост пористости, падение плотности и прочности. Спекание замуллитизированного материала соответствует интервалу 1400–1600 °С.

^{*} Продолжение. Части 1-3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г.,части 4-8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., часть 9 — в № 2 за 2017 г.



Рис. 1. Влияние температуры обжига *T* на показатели усадки YL или роста P (*a*), открытой пористости (*б*), кажущейся плотности (*в*) и предела прочности при изгибе (*г*) образцов на основе ВКВС плавленого бокситокорунда (1), а также образцов с дополнительным содержанием 10, 20 и 30 % глинозема СТС-30 (2-4); *I*, *II*, *III* — интервалы температур: *I* — преимущественного спекания (усадки); *II* — преобладающей муллитизации (роста); *III* — спекания замуллитизированного материала

Из данных, представленных на рис. 1, а, следует, что минимальные значения усадки (0,05-0,1 %) для образцов всех составов отмечаются уже после их термообработки при 900 °С, более значительные (0.35-0.40) — после 1000 °С. Следует отметить. что исходные образцы в высушенном состоянии содержали определенное количество химически связанной воды. Вследствие этого потери их при прокаливании (900-1100 °C) находились в пределах 0,40-0,45 %. Поэтому пористость образцов после обжига при 900 и 1000 °C оказалась несколько выше (на 1–1,5 %), чем Потк отливок [1]. Максимальная усадка для образцов всех составов достигается после их обжига при 1150 и 1200 °С. При этом показатели YL минимальны для образцов, соответствующих кривой 1 на рис. 1 (0,5 %), а максимальные (1,23-1,29 %) — для образцов с содержанием 30 % глинозема СТС-30 (кривая 4). Для кривых 2 и 3 на рис. 1 показатели YL в этом интервале температур находятся в пределах 0,6-0,9 %.

Повышение температуры обжига до 1250 °C сопровождается существенным ростом образцов, который в значительной степени компенсирует их предшествующую усадку. Поэтому показатели усадки образцов в зависимости от их состава уменьшаются до 0,11–0,62 %. При повышении температуры до 1300 °C предшествующая усадка компенсируется полностью и образцы всех составов проявляют рост от 0,04 (кривая 4) до 0,7 (кривая 1). Максимальные показатели роста образцов, соответствующих кривым 1–3, достигаются после их обжига при 1400 °С. Максимальный рост (2,1 %) отмечается для образцов, не содержащих глинозем (кривая 1), рост образцов с содержанием глинозема 10 и 20 % 1,4 и 0,5 % соответственно.

Из рис. 1, *а* следует, что эффект муллитизации образцов, косвенно оцениваемый показателем их роста, тем ниже, чем выше содержание в их составе глинозема СТС-30. В соответствии с кривой 4 максимальное значение роста, отмеченное при 1300 °С, составляет только 0,04 %, при 1400 °С в отличие от показателей кривых 1-3 отмечается заметная усадка (0,3 %).

С точки зрения количественной оценки эффекта муллитизации следует учитывать показатели роста не только по сравнению с исходным (т. е. выше нулевой точки), но и с учетом роста, компенсирующего их предварительную усадку. Тогда показатели роста для образцов, соответствующих кривым 1-4, составляет 2,60, 2,07, 1,35 и 1,30 % соответственно. Значительная степень спекания предварительно замуллитизированных образцов отмечается при 1500 и 1600 °C. Конечные (после 1600 °C) значения усадки тем выше, чем выше в образцах содержание Al₂O₃. Так, для кривых 2-4 усадка составляет 1,0, 2,83 и 3,15 % соответственно. Для образца исходного состава (кривая 1) в процессе спекания и усадки показатель роста уменьшается с 2,1 до 0,11 %. Усадка образцов с учетом компенсации предше-

38

ствующего роста (кривые 1-4) составит 2,0, 2,4, 3,18 и 3,20 % соответственно.

На рис. 1, б показана зависимость открытой пористости $\Pi_{\text{отк}}$ образцов от температуры их обжига. Для исходных образцов (термообработка при 900 °C) $\Pi_{\text{отк}}$ в существенной мере определяется их исходным составом. Если значения $\Pi_{\text{отк}}$ для образцов с составами, соответствующими кривым 1 и 2, практически совпадают (18,6 и 18,8 %), то для образцов с повышенным содержанием Al_2O_3 (кривые 3, 4) открытая пористость существенно выше (около 24 %).

Заметное уменьшение пористости образцов отмечается после их обжига при 1100 °С, минимальные значения $\Pi_{\text{отк}}$ (17,5 для образцов, соответствующих кривым 1 и 2, и 21–22 % — кривым 3 и 4) достигаются при 1200 °С. В соответствии с данными по показателям роста образцов (см. рис 1, *a*) в интервале 1250–1400 °С характерно увеличение пористости. Существенное понижение $\Pi_{\text{отк}}$ образцов всех составов отмечается при 1500 и 1600 °С. Характерно, что максимальным значением $\Pi_{\text{отк}}$ после 1600 °С (11,0 %) отличаются образцы исходного состава (кривая 1), минимальным — образцы с содержанием 30 % Al₂O₃ (7,6 %).

Влияние температуры обжига на кажущуюся плотность образцов $\rho_{\text{каж}}$ представлено на рис. 1, в. В соответствии со значениями усадки и Потк (рис. 1, а, б) максимальные значения $\rho_{\text{каж}}$ соответствуют температурам обжига 1150 и 1200 °C, а минимальные — 1300 и 1400 °С (кривые 3 и 4) или 1400 °С (кривые 1 и 2). Резкий рост плотности образцов всех составов отмечается при 1500 и 1600 °С. Минимальными значениями ркаж (2,81 г/ см³) после обжига при 1600 °С характеризуются образцы исходного состава (кривая 1), что обусловлено не только их относительно большей пористостью, но и меньшим значением истинной плотности материала по сравнению с плотностью образцов с повышенным содержанием Al₂O₃. Сопоставляя значения Потк, ркаж и ориентировочно оценивая фазовый состав образцов после их обжига при 1600°С, можно предположить, что значения закрытой пористости изученных материалов 6-8 %.

На рис. 1, г показано влияние температуры обжига на предел прочности при изгибе образцов. После относительно низкотемпературной обработки (900 °C) образцы всех изученных материалов характеризуются достаточно высокими значениями $\sigma_{\rm H3T}$ — 30–50 МПа в зависимости от их состава. Резкий рост прочности образцов материалов, соответствующих кривым 1 и 2 (исходные и с 10 % СТС-30) отмечается при повышении температуры обжига до 1000 и 1100 °C. В этом же интервале температур изменение прочности образцов с содержанием 20 и 30 % СТС-30 (кривые 3 и 4) незначительно.

В области температур обжига 1150-1250 °С интенсивный рост $\sigma_{\rm изг}$ (кривые 1-3) достигается для образцов, обожженных при 1200-1250 °С.

Образцы с максимальным содержанием СТС-30 (кривая 4) в отличие от материалов, соответствующих кривым 1-3, имеют другой характер зависимости. Если на кривых 1-3 после повышения температуры обжига образцов до 1300 °C отмечается заметное падение значений о_{нзг}, то на кривой 4 по мере повышения температуры обжига вплоть до 1600 °C прочность возрастает.

Из рис. 1, г следует, что интенсивность падения прочности образцов, соответствующих кривым 1–3, по мере повышения температуры обжига выше 1250 °С существенно различается. Это обусловлено прежде всего их составом (содержанием Al₂O₃ и SiO₂), определяющим объем образующегося с эффектом роста вторичного муллита [5-7]. Если для образцов, не содержащих глинозем СТС-30 (кривая 1), при повышении температуры с 1250 до 1500 °C значения σизг уменьшаются в 2,3 раза, то для образцов, содержащих глинозем (кривые 2 и 3), падение о_{изг} незначительно (15–17 %). Предел прочности при изгибе материала с максимальным содержанием Al_2O_3 (кривая 4) в отличие от образцов предыдущих составов при высоких температурах обжига возрастает.

Для материалов всех составов при повышении температуры обжига с 1400 до 1600 °С, как это следует из рис. 1, наблюдается существенное понижение пористости и рост $\rho_{\text{каж}}$, что свидетельствует о протекании вторичного процесса спекания материала, содержащего определенный объем образовавшегося в интервале температур обжига 1300–1400 °С вторичного муллита. Как следует из рис. 1, *г*, повышение температуры с 1500 до 1600 °С сопровождается ростом $\sigma_{\text{изг}}$, что обусловлено резким снижением пористости в этом интервале температур. Как следует из рис 1, *б*, понижение $\Pi_{\text{отк}}$ при этом находится в пределах 4–7 %.

На рис. 2 представлена зависимость показателей $\sigma_{\rm изг}$ образцов от содержания в них СТС-30 после обжига при различных температурах. При температурах обжига 1000–1250 °С (кривые 1-4) по мере роста содержания СТС-30 в образцах $\sigma_{\rm изг}$ их по сравнению с исходным показате-



Рис. 2. Влияние содержания глинозема СТС-30 в исходных образцах на их $\sigma_{\rm HST}$ после обжига при температурах, °C: 1 - 1000; 2 - 1100; 3 - 1150; 4 - 1250; 5 - 1400; 6 - 1600

лем уменьшаются в 1,7-2 раза. Между тем при 1400 и 1600 °С (кривые 5 и 6) закономерность меняется и образцы с 10 % СТС-30 характеризуются большим значением $\sigma_{\rm H3r}$, чем исходные. Для образцов с 30 % СТС-30 после обжига при 1400 °С (кривая 5) $\sigma_{\rm H3r}$ на 30 % превышает этот показатель исходного образца.

Образцы всех составов на основе ВКВС плавленого бокситокорунда были подвергнуты длительному обжигу в печи для обжига динасовых изделий. Образцы в зоне температур 1300–1390 °С находились около 50 ч. На рис. З показана зависимость усадки YL, открытой пористости $\Pi_{\text{отк}}$, кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и предела прочности при изгибе от содержания СТС-30 в образцах на основе ВКВС плавленого бокситокорунда после столь продолжительной термообработки.



Рис. 3. Влияние содержания глинозема СТС-30 на показатели линейной усадки (*a*), кажущейся плотности и открытой пористости (*б*) и предела прочности при изгибе (*в*) образцов после их продолжительного (около 50 ч) пребывания в интервале температур 1300–1390 °С в процессе обжига в печи для динасовых изделий

Из рис. З следует, что показатели усадки определяются составом исходных образцов. Если образцы исходного состава характеризуются весьма низкой (0,11 %) усадкой, то по мере увеличения содержания в них СТС-30 с 10 до 20 и 30 % YL увеличивается с 0,7 до 2,04 и 2,87 % соответственно. В отличие от отмеченной зависимости для усадки минимальной открытой пористостью (14 %) обладают образцы с 10 % СТС-30, а максимальной (17 %) образцы с максимальным содержанием глинозема (30 %). Минимальной кажущейся плотностью р_{каж} (2,87 г/см³) характеризуются исходные образцы. Уровень ркаж образцов, содержащих глинозем, существенно выше (2,94-2,95 г/см³), что объясняется не только пониженной пористостью образцов с 10 % СТС-30, но и преимущественно фазовым составом сопоставимых материалов. По мере роста количества СТС-30 материалы характеризуются пониженным содержанием муллита истинной плотностью около 3,15 г/см³ и повышенным корунда плотностью около 4,0 г/см³.

Несмотря на минимальное значение $\rho_{\text{каж}}$ образцы исходного состава (см. рис. 3, *в*) характеризуются максимальным значением $\sigma_{\text{изг}}$ (128 МПа). По мере увеличения содержания СТС-30 показатели $\sigma_{\text{изг}}$ образцов уменьшаются несмотря на то, что их $\Pi_{\text{отк}}$ при этом или сопоставимы (при 20 и 30 % СТС), или ниже (при 10 % СТС-30). Причины и механизм отмеченной особенности нуждаются в дополнительных исследованиях.

Сопоставительный анализ спекания и муллитизации в режимах неизотермического нагрева и изотермической выдержки

В работах [4, 5] показана целесообразность сопоставительного анализа показателей усадки и роста материалов при их неизотермическом нагреве в дилатометре и изотермической выдержке при обжиге. Благодаря проведенному анализу была получена дополнительная информация, касающаяся механизма спекания и образования вторичного муллита.

На основе данных о влиянии температуры изотермического обжига на свойства материалов (см. рис. 1) и аналогичных данных по неизотермическому нагреву до 1500 °С, приведенных в статье [1], представлены (рис. 4–6) сопоставительные данные об усадке и росте образцов как на основе исходной ВКВС (рис. 4), так и с содержанием 10 (рис. 5) и 30 % СТС-30 (рис. 6).

Для материалов, изученных в настоящей работе, характерно весьма интенсивное спекание на стадии неизотермического нагрева (рис. 4-6), что раньше отмечалось также для образцов кварцевой керамики [8]. На рис. 4 приведены сопоставительные данные по показателям усадки и роста образцов неизотермического



Рис. 4. Влияние температуры *T* неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на показатели усадки *YL* или роста Р образцов на основе ВКВС бокситокорунда

нагрева и изотермической выдержки в области температур 1000-1500 °С для образцов на основе ВКВС бокситокорунда.

Доля усадки в процессе нагрева до заданной температуры обжига постепенно увеличивается от 40 % при 1000 °С до 80 % при 1200 °С. При 1250 °С усадка в процессе неизотермического нагрева более чем в 2 раза превышает усадку изотермического обжига при той же температуре. Этот факт свидетельствует о том, что в интервале 1200–1250 °С в процессе изотермической выдержки отмечается заметная муллитизация, сопровождаемая определенным ростом.

При 1300 °С отмеченная разница существенно возрастает, вследствие чего в первом случае еще проявляется значительная усадка (0,45 %), а во втором — еще больший рост (0,7 %). Начало роста образца при неизотермическом нагреве отмечается только при 1400 °С (0,2 %). Рост образца, обожженного при этой температуре, достигает максимального значения (2,1 %).

Если для образцов изотермического обжига муллитизация происходит преимущественно в области температур 1300–1400 °С, то при неизотермическом нагреве этот интервал 1400–1500 °С. В области высоких температур (см. рис. 4) рост охлажденного образца после его неизотермического нагрева до 1500 °С составляет 1,85 %, что несколько выше этого показателя образца после изотермического обжига (1,73 %). Разница обусловлена заметным спеканием (усадкой) замуллитизированного материала.

Усадка образцов на основе ВКВС бокситокорунда с 10 % глинозема СТС-30 при 1000, 1100 и 1200 °С изотермического нагрева до заданной температуры со скоростью 5 °С/мин и при изотермической выдержке при той же температуре в течение 1 ч постепенно увеличивается. Однако разница в показателях усадки при этом сокращается. Если при 1000 °С доля усадки образца при нагреве от аналогичной для обожженного образца только 26 %, то при 1100 °С 46 %, при 1200 °С 68 %. При температуре 1250 °С



Рис. 5. Влияние температуры *T* неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на показатели усадки *YL* или роста Р образцов на основе ВКВС бокситокорунда с 10 % глинозема СТС-30



Рис. 6. Влияние температуры *T* неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на показатели усадки *YL* или роста Р образцов на основе ВКВС бокситокорунда с 30 % глинозема СТС-30

отмечается обратная зависимость — усадка при неизотермическом нагреве (0,52 %) превышает усадку для обожженного при той же температуре образца в 3,5 раза.

Рассмотренная закономерность изменения усадки обусловлена тем обстоятельством, что в интервале температур 1100-1200 °C параллельно с протеканием процесса спекания отмечается начальная стадия муллитизации материала, сопровождаемая определенным ростом его объема. Процесс резко ускоряется по мере повышения температуры. Поэтому измеряемый уровень усадки при 1250 °С оказывается в 4 раза ниже, чем после температуры 1250 °С. Для образцов неизотермического нагрева показатели усадки увеличиваются вплоть до 1250 °С и только при 1300 °С несколько (на 0,1 %) уменьшаются. Обусловлено это тем, что с учетом скорости подъема температуры (300 °С/ч) общая продолжительность пребывания в «активном» для возможной муллитизации интервале температур 1100-1250 °C составляет только 30 мин, а в интервале 1100-1300 °С — 40 мин. По всей видимости, с учетом анализируемых данных об усадках муллитизация в процессе неизотермического нагрева материала начинается в интервале

1250-1300 °C, тогда как для образцов, подвергнутых изотермическому обжигу, — в интервале 1150–1200 °C. Исходя из данных об усадках при 1250 °С вполне обоснованно предположить, что при этой температуре изотермического обжига неизмеряемый уровень роста образца за счет муллитизации составляет около 0,35 %. Это предположение вытекает из следующего. Скорость нагрева образцов до заданной температуры изотермической выдержки такая же, как в дилатометре (300 °С/ч). Поэтому перед началом выдержки при 1300 °С обжигаемый образец по аналогии со значениями для неизотермического нагрева уже характеризуется усадкой 0,52 %, а после 1-ч изотермической выдержки за счет роста в процессе муллитизации измеряемый уровень усадки уменьшается до 0,15 %.

При 1300 °C усадка образца по сравнению с показателем при 1250 °С значительно (на 0,03 %) понижается, что свидетельствует о начальной стадии муллитизации. Для материала изотермического обжига вследствие значительной муллитизации отмечается рост на 0,55 %. При 1400 °С измеряемый уровень роста достигает 0,3 %, для образца после изотермического обжига он многократно выше (1,4 %). Примечательно, что при 1500 °С для образца изотермического нагрева достигается такой же показатель роста как для образца, обожженного при 1400 °C (1,4 %). Характерно, что при повышении температуры изотермического обжига до 1500 °С протекает повторный процесс спекания предварительно замуллитизированного материала и поэтому измеряемый показатель роста образца понижается до 0,44 %. Образец дилатометрического нагрева характеризуется показателем роста 1,2 %, что следует из разницы показателей на рис. 5, 🗆, 🔳.

При повышении содержания глинозема СТС-30 в ВКВС комплексного состава до 30 % поведение материала при неизотермическом нагреве и изотермическом обжиге существенно изменяется (см. рис. 6). Для материала этого состава по сравнению с материалами без СТС-30 и с содержанием 10 % СТС-30 характерны более значительные показатели усадки в области температур как первичного спекания (предшествующего муллитизации), так и вторичного (1400–1600 °С). Кроме того, для материала этого состава эффект роста проявляется в значительно меньшей степени, чем для образцов других составов.

Показатели усадки при неизотермическом нагреве при 1000, 1100, 1200 и 1300 °С составляют 0,1, 0,39, 0,75 и 1,21 % соответственно. При 1400 °С отмечается процесс муллитизации, который сопровождается трехкратным уменьшением значения измеряемой усадки (0,41 %).

Для материалов изотермического обжига максимальное значение усадки (1,26 %) отмечается при 1200 °С, при повышении температуры до 1300 °С вследствие муллитизации полностью компенсируется предшествующая усадка и проявляется незначительный рост.

Характерно, что процесс спекания материала в изотермическом режиме отмечается уже при 1400 °C (усадка 0,3 %), при 1500 °C усадка достигает 1,25 %. Для материала неизотермического нагрева измеряемая величина роста при 1470 °C составляет 0,13 %, при 1500 °C отмечается заметная (0,27 %) усадка, свидетельствующая о вторичном спекании предварительно замуллитизированного материала.

Следует отметить, что менее значительный эффект муллитизации материала рассматриваемого состава обусловлен существенно меньшим содержанием в нем SiO₂ и значительно большим количеством Al₂O₃. А именно соотношение этих оксидов определяет объем образующегося при обжиге вторичного муллита [1, 3–6].

На основе ВКВС смешанного состава (плавленый бокситокорунд + ВДКС) в ОАО «Динур» разработана технология изготовления огнеупорных масс для монолитных футеровок желобов доменных печей. Массы успешно испытаны и применяются на ряде металлургических предприятий РФ [9].

Таким образом, на основе плавленого бокситокорунда и высокодисперсного кварцевого стекла получены ВКВС с высокими реотехнологическими свойствами. Изготовлены образцы материалов на основе этой ВКВС, а также с дополнительным содержанием в них 10, 20 и 30 % реактивного глинозема СТС-30. На образцах были изучены процессы спекания и муллитизации в режиме как неизотермического нагрева (дилатометрические исследования), так и изотермического обжига в интервале температур 900-1600 °C с выдержкой 1 ч. Для материалов всех составов установлены три характерных интервала температур изотермического обжига: преимущественного спекания или усадки (900-1200 °C), преимущественной муллитизации, сопровождаемой ростом (1200-1400 °C), и спекания замуллитизированного материала (1400-1600 °C). В интервале температур обжига 1100-1250 °C материалы исходного состава характеризуются $\sigma_{\rm изг} = 95 \div 150$ МПа и незначительной (0,3-0,5 %) усадкой.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленый бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39-45.

2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. - Vol. 57, $N \ge 2. - P. 180-184$.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — Р. 297–303. 4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 26-35.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitisation of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. -2015. - Vol. 56, No 6. - P. 648-655.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 4. Study of isothermal and nonisothermal sintering kinetics / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 172–179.

9. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / *Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

Получено 14.06.16 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков, 2017 г.

Поправка

В журнале «Новые огнеупоры» № 1 за 2017 г. на с. 72 из списка предприятий следует исключить Азовэлектросталь (электросталеплавильное производство), ММК им. Ильича (мартеновское и кислородно-конвертерное производство) и Азовсталь (мартеновское и кислородно-конвертерное производство), поскольку эти предприятия не входят в состав промышленности России.

С. А. Ерёмин¹ (Ш), к. т. н. В. Н. Аникин¹, Д. Ю. Синицын¹, д. х. н. В. Н. Гуськов², А. Г. Юдин¹

 ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
 ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН», Москва, Россия

УДК 621.3.049.77, 621.793.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА ГАФНИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ В СИСТЕМЕ HfCl₄-CH₄-Ar

Представлен первый этап отработки методики создания тонких покрытий карбида гафния на поверхности углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) при относительно небольших температурах синтеза для снижения возникающих термических напряжений. Исследован процесс образования карбида гафния на поверхности УУКМ в системе HfCl₄-CH₄-Ar при 1050 °C и атмосферном давлении. Изучена скорость процесса сублимации хлорида гафния (IV) при различных расходах газаносителя. Построены гистограммы распределения частиц карбида гафния по размерам, в результате чего установлено полидисперсное распределение частиц на поверхности УУКМ с двумя максимумами по средним диаметрам 5,4 мкм и 295 нм.

Ключевые слова: карбид гафния, хлорид гафния (IV), химическое осаждение из газовой фазы, углерод-углеродный композиционный материал.

введение

Ароли подложки, представляет собой углеродные волокна, введенные в углеродную матрицу [1]. Углерод-углеродный композиционный материал, который получил большое распространение в авиационной технике, обладает низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и высокой теплопроводностью, что позволяет снизить возникающие в нем термические напряжения и использовать его при работе в режимах быстрого нагрева и охлаждения. Но при нагреве более чем на 400 °С в условиях окислительной среды скорость абляции УУКМ значительна [2, 3].

Для защиты композиционного материала от окисления применяют различные ультра высокотемпературные керамические (УВТК) покрытия, такие как HfC, TaC, ZrB₂, SiC, что позволяет эффективно применять материал в среде диссоциированного воздуха.

Карбид гафния имеет гранецентрированную кубическую решетку, относится к ультравысокотемпературной керамике с температурой плавления 3890 °С. Карбид гафния обладает высокими твердостью (26,1 ГПа), модулем упругости (350-510 ГПа), а также стойкостью к окислению

> ⊠ C. A. Ерёмин E-mail: serega21_93@mail.ru

[4]. Подобные исследования высокотемпературной абляции представлены в работах [5, 6].

В процессе нанесения покрытий необходимо учесть разность ТКЛР покрытия и подложки, что приводит к возникновению термических напряжений и, как следствие, трещин (ТКЛР УУКМ (3·10⁻⁶-2,5·10⁻⁶) град⁻¹, ТКЛР карбида гафния около 5,9·10⁻⁶ град⁻¹). Наиболее перспективным методом для синтеза карбида гафния является химическое осаждение из газовой фазы. Поэтому предлагается изготовить очень тонкий слой, который доступно получить при использовании данного метода химического осаждения из газовой фазы, что позволит нивелировать имеющуюся разницу ТКЛР и нанести целостное однородное покрытие без трещин и пор.

В работах [7, 8] получены покрытия карбида гафния различной толщины на УУКМ при давлении 5 кПа и температуре реактора 1600 и 1300 °С в системе HfCl₄-CH₄-H₂-Ar. В работах [9, 10] показано, что на скорость роста карбида гафния значительно влияет увеличение концентрации углерода. Водород в системе необходим для предотвращения распада метана. Проведено исследование процесса роста частиц карбида гафния на поверхности УУКМ в системе HfCl₄-CH₄-Ar при температуре реактора 1050 °С и отношении метана к хлориду гафния (IV) 16:1.

Цель настоящей работы — создание тонких пленок карбида гафния, не содержащих трещин; такое покрытие будет способствовать защите подложки от окисления в условиях кратковременных высокотемпературных воздействий окислительной среды. В процессе работы проведен структурный анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа, построены распределения частиц по размеру и дано объяснение механизму образования карбида гафния в системе HfCl₄-CH₄-Ar. Проведенная работа — первый этап по созданию тонких покрытий на поверхности УУКМ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Определение скорости сублимации хлорида гафния (IV)

Для определения скорости сублимации хлорида гафния (IV) был построен график зависимости насыщенного давления паров от температуры согласно уравнению

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \tag{1}$$

где A = 131,76 Дж/(моль·К); T — температура, K; B = 0 Дж/(моль·К); C = 0 Дж/(моль·К); $D = -9,96 \cdot 10^6$ Дж/(моль·К).

Эксперименты проводили при трех выбранных температурах: 245, 255, 265 °C.

Для проведения опытов по определению скорости сублимации HfCl₄ была собрана установка, изображенная на рис. 1, представляющая собой печь электросопротивления 1, испаритель 2 с хлоридом гафния, уловитель 3.

При фиксированной температуре печи через трубку 4 подводили аргон, расход которого устанавливали по ротаметру, аргон захватывал пары хлорида, которые затем попадали в холодный уловитель и осаждались на его стенках, малая часть проходила через трубку 5 в систему очистки. После опыта испаритель вынимали из печи, закрывали и взвешивали.

Подготовка образцов

В качестве подложки был взят углерод-углеродный 2D-армированный композиционный материал плотностью 1,56 г/см³, размеры подложки 30×30×10 мм.

В качестве исходного сырья использовали HfCl₄, полученный нагреванием нитрида в атмосфере хлора, размер частиц хлорида гафния (IV) от 80 до 100 мкм. В качестве реакционного газа применяли метан ос. ч. 99,9999 %, в качестве газа-носителя — аргон ос. ч. 99,9999 %.

Исследование структуры и подготовка образцов

Были подготовлены поперечные шлифы УУКМ, для этого использовали наждачную бумагу с частицами SiC, размер которых 40 мкм.

Исследование структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе GOL JSM 7600F при ускоряющем напряжении 20 кВ, построение карт распределения элементов по по-



Рис. 1. Установка для проведения опытов по определению испаряемости HfCl₄

верхности проводили также в GOL JSM 7600F с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора «Noran System SIX».

Построение распределения частиц карбида гафния по размерам

После получения микрофотографий образцов были построены гистограммы распределения частиц по размерам и определен тип распределения.

Средний геометрический диаметр частиц рассчитывали по формуле

$$d = 10^{\left(\sum \lg d_i \cdot n_i\right) / \sum n_i},\tag{2}$$

где *d* — средний геометрический диаметр частиц, м; *d_i* — средний диаметр частиц на *i*-м интервале, м; *n_i* — число частиц на *i*-м интервале.

Стандартное геометрическое отклонение рассчитывали по формуле

$$\Sigma_g = (\sum n (\lg d_g - \lg d_i)^2) / (\sum (n_i) - 1),$$
(3)

где lgd_g — десятичный логарифм среднего геометрического диаметра частиц, м; lgd_i — десятичный логарифм среднего диаметра частиц на *i*-м интервале, м; *n* — число частиц.

Термодинамический расчет образования карбида гафния в системе HfCl₄-CH₄-Ar

В реакции образования частиц карбида гафния участвуют лишь метан и хлорид гафния (IV). Аргон выступает в качестве газа-носителя, его роль заключается в доставке паров хлорида гафния (IV) к подложке и уносе газообразных продуктов из реактора. Процесс образования карбида гафния может идти в одну или несколько стадий. Для того чтобы иметь представление о том, как протекает процесс, необходимо произвести термодинамический анализ реакций, представленных ниже:

$$2HfCl_4 + CH_4 = 2HfCl_3 + 2HCl + C + H_2,$$
(4)

 $2HfCl_3 + CH_4 = 2HfCl_2 + 2HCl + C + H_2,$ (5)

 $HfCl_2 + CH_4 = HfC + 2HCl + H_2,$ (6)

 $HfCl_4 + CH_4 = HfC + 4HCl,$ (7)

 $2HfCl_3 + 2CH_4 = 2HfC + 6HCl + H_2.$ (8)

На рис. 2 представлен график зависимости изменения стандартной энергии Гиббса от температуры. Анализ полученной зависимости позволяет установить, что энергетически прямой процесс образования карбида гафния в система HfCl₄-CH₄-Ar не происходит.

Образование карбида гафния может идти ступенчато. Так, реакции (4)-(6) имеют от-



Рис. 2. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры T из расчета на 1 моль вещества



Рис. 3. Схема образования карбида гафния в системе HfCl₄-CH₄-Ar



Рис. 4. Зависимость концентрации хлорида гафния от расхода аргона при различных температурах

рицательное значение ΔG^0 на всем интервале температур, реакция (8) изменяет знак ΔG^0 на отрицательный в точке около 1180 К. Реакция (8) обладает меньшей энергией Гиббса, чем реакция (6), начиная с температуры 1320 К. Таким образом, при температуре выше 1320 К процесс образования карбида гафния заключается в переходе хлорида гафния (IV) в хлорид гафния (III) и последующем образовании карбида гафния. В области температур от 1073 до 1180 К энергетически выгодно образование карбида гафния из хлорида гафния (II).

Обобщенная схема процесса образования карбида гафния представлена на рис. 3.

Термодинамический расчет позволяет судить о процессе зародышеобразования карбида гафния как о сложном и многоступенчатом процессе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение скорости сублимации хлорида гафния (IV)

В табл. 1 представлены результаты опытов по испаряемости хлорида гафния при различных температурах, на рис. 4 — зависимости концентрации хлорида гафния от расхода аргона при 245, 255 и 265 °C.

На следующем этапе работы проводили химическое осаждение частиц карбида гафния из газовой фазы на УУКМ в установке, ранее описанной в работе [11]. Осаждение проводили в течение 40 мин при 1050 °C. Расход аргона 0,4 л/мин, расход метана 0,08 л/мин. Полученные экспериментальные зависимости отображают концентрацию хлорида в единицу времени при различном расходе аргона.

Таблица 1. Испаряемость хлорида гафния при различных температурах

	i cimepar J par							
Расход арго-	т	t,	Атт	Концен-	Погреш-			
на, л/мин	111 _{исп} , 1	МИН	Δm , 1	трация, г/л	ность, г/л			
Температура 245 °С								
0,00	278,8	15	0	0,30	0,000			
0,17	278,6	15	0,2	0,08	0,012			
0,26	278,5	15	0,1	0,03	0,004			
0,35	278,3	15	0,2	0,04	0,005			
0,47	278,1	15	0,2	0,03	0,004			
0,67	277,8	15	0,3	0,03	0,003			
Температура 255 °С								
0,00	278,08	15	0	0,60	0,000			
0,17	277,76	10	0,32	0,12	0,019			
0,26	277,56	10	0,20	0,05	0,007			
0,35	277,16	10	0,40	0,08	0,010			
0,47	276,66	10	0,50	0,07	0,008			
0,67	276,26	10	0,40	0,04	0,005			
	Te	мперап	<i>1ура 26</i>	5 °C				
0,00	283,06	15	0	0,95	0,000			
0,17	281,86	15	1,2	0,46	0,071			
0,26	280,86	15	1,0	0,26	0,035			
0,35	280,06	15	0,8	0,15	0,019			
0,47	279,46	15	0,6	0,08	0,010			
0,67	278,86	15	0,6	0,06	0,007			

46

Исследование морфологии структуры

Структуру поверхности УУКМ исследовали с помощью РЭМ. Структура УУКМ при различном увеличении представлена на рис. 5.

Поверхность УУКМ представляет собой углеродные волокна, которые расположены в перпендикулярных направлениях (см. рис. 5, *a*). На рис. 5, *б-е* можно видеть большое количество частиц карбида гафния, которые расположены на поверхности углеродных волокон. Частицы имеют разные размеры — от 120 нм до 15 мкм, что хорошо видно на рис. 5, *в*. Белой рамкой обозначена область с большим скоплением частиц размером около 120 нм и меньше. Частицы карбида гафния имеют шероховатую поверхность, имеют форму, близкую к сферической.

По микрофотографии, полученной при увеличении 5000 (см. рис. 5, в), был проведен обсчет размера частиц с целью определения их среднего размера и типа распределения. При этом в расчет не



Рис. 5. Поверхность УУКМ при различном увеличении: *a* — 100; *б* — 1000; *в* — 5000; *г* — 10000

брали частицы, размер которых был меньше 120 нм (табл. 2). Распределение частиц карбида гафния по размерам показано на рис. 6.

Частицам размером менее 120 нм также было уделено внимание. Для построения распределения частиц по поверхности УУКМ был рассмотрен интервал размеров частиц 116–580 нм. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Распределение частиц карбида гафния по размерам представлено на рис. 7.

В работе исследовали поперечный шлиф УУКМ. На рис. 8 отчетливо видно, как частицы карбида гафния проникли в трещину. Такой избирательный процесс зародышеобразования связан с тем, что трещина представляет собой дефект, энергия

Таблица 2. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 1,90–16,53 мкм

Интервал, мкм	Число частиц	Средний диаметр, мкм
1,90-3,99	406	2,94
3,99-6,08	689	5,03
6,08-8,17	403	7,12
8,17-10,26	250	9,21
10,26-12,35	42	11,30
12,35-14,40	13	13,39
14,4–16,53	4	15,48

Таблица 3. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 116,0-580,0 нм

Интервал, мкм	Число частиц	Средний диаметр, нм
116,0-208,8	29	162,4
208,8-301,6	36	255,2
301,6-394,4	23	348
394,4-487,2	20	440,8
487.2-580.0	18	533.6



Рис. 6. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 1,90-16,53 мкм



Рис. 7. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 116,0-580,0 нм

в котором для образования зародыша значительна ниже, чем в бездефектной области. Карта распределения Hf и C на поперечном шлифе образца УУКМ представлена на рис. 9.



Рис. 8. Поперечный шлиф УУКМ: *а* — во вторичных электронах; *б* — в отраженных



Рис. 9. Карта распределения С и Нf на поперечном шлифе образца УУКМ

При нагревании порошка хлорида гафния (IV) происходит его постепенное спекание, что влечет за собой уменьшение свободной поверхности и, как следствие, снижение скорости сублимации. Из полученных зависимостей концентрации хлорида гафния (IV) от расхода газа-носителя можно сделать вывод, что постепенно с увеличением расхода газа перенос паров хлорида гафния (IV) выходит на стационарный режим. Скорость процесса сублимации хлорида гафния (IV) лимитируется диффузией хлорида гафния из глубины на поверхность.

Таким образом, увеличение потока газаносителя не влияет на процесс сублимации, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии хлорида гафния к поверхности и десорбции молекулы хлорида гафния (IV).

Проведенный обсчет частиц по фотографии представленной на рис. 5, *в*, позволил определить средний диаметр частиц, который составил 5,4 мкм. Стандартное геометрическое отклонение $\sigma_g = 1,49$. Данное отклонение является полидисперсным. Также была увеличена и рассмотрена область, обведенная белой рамкой на рис. 5, *в*, при этом средний геометрический диаметр частиц составил 295 нм. Стандартное геометрическое отклонение $\sigma_g = 1,49$. Данное отклонение является полидисперсным.

Таким образом, в одном процессе химического осаждения из газовой фазы реализованы две полидисперсные системы распределения частиц, причем средний диаметр частиц в них различается на несколько порядков. Такая большая разница указывает на то, что на поверхности УУКМ есть области, которые являются более энергетически выгодными, и в начальный период времени зарождение и рост частиц карбида гафния идет в них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была установлена зависимость концентрации хлорида гафния (IV) от расхода газа-носителя при температурах 245, 255, 265 °C. Показана термодинамическая возможность получения карбида гафния при 1050 °C восстановлением метаном.

Увеличение потока газа-носителя не влияет на процесс сублимации, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии хлорида гафния к поверхности и десорбции молекулы хлорида гафния (IV).

В процессе химического осаждения карбида гафния на поверхности УУКМ реализуется полидисперсное распределение частиц. Выделены две системы, средний размер частиц карбида гафния в которых составляет 295 нм и 5,4 мкм соответственно. Такая большая разница указывает на то, что на поверхности УУКМ есть области, которые являются более энергетически выгодными, в начальный период времени зарождение и рост частиц карбида гафния происходит в них.

Результаты проведенной работы могут быть апробированы для получения цельных однородных покрытий для деталей газотурбинных двигателей и обтекателей космических аппаратов.

48

* * *

Работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEFI57814X0044.

Библиографический список

1. *Wang, Ya-lei.* Effect of gas composition on microstructure and growth behavior of HfC coatings prepared by LPCVD / *Ya-lei Wang, Xiang Xiong, Guo-dong Li* [et al.] // Solid State Sci. — 2013. — Vol. 20. — P. 86–91.

2. *Xue, Li-Zhen.* Flexural fatigue behavior of 2D crossply carbon/carbon compositesat room temperature / *Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia* [et al.] // Mater. Sci. & Eng. — 2015. — Vol. 634, № A. — P. 209–214.

3. *Chen, Wang*. Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / *Wang Chen* // J. Heat and Mass Transfer. — 2016. — P. 720–726.

4. *Wang, Ya-lei.* Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites / *Ya-lei Wang, Xiang Xiong, Guo-dong Li* [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2012. — Vol. 206. — P. 2832–2852.

5. **Зефиров, А. П.** Термодинамические свойства неорганических веществ / *А. П. Зефиров.* — М. : Атомиздат, 1965. — 340 с.

6. Gomes, J. R. The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon-

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Тематика

- Алюминий, легкие металлы, медь, свинец, цинк
- Драгоценные металлы
- Редкие металлы
- Стратегические металлы
- Утилизация / переработка отходов
- Пирометаллургия

carbon composites / J. R. Gomes, O. M. Silva, C. M. Silva [et al.] // Wear. — 2001. — Vol. 249. — P. 240–245.

7. *Tian, Song.* Single-crystalline hafnium carbide nanowire growth below the eutectic temperature by CVD / *Song Tian, Hejun Li, Yulei Zhang* [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2013. — Vol. 384. — P. 44–49.

8. *Tian, Song*. Synthesis and characterization of hafnium carbide microcrystal chains with a carbon-rich shell via CVD / *Song Tian, Hejun Li, Yulei Zhang* [et al.] // J. Alloys Comp. — 2013. — Vol. 580. — P. 407–411.

9. *Yang, Xi.* Effect of stress level on fatigue behavior of 2D C/C composites / *Xi Yang, He-jun Li, Kua-hai Yu* [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2013. — Vol. 23. — P. 2135–2140.

10. *Cao, Wei-feng.* Fracture mechanism of 2D-C/C composites with pure smooth laminar pyrocarbon matrix under flexural loading / *Wei-feng Cao, He-jun Li, Ling-jun Guo* [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2013. — Vol. 23. — P. 2141–2146.

11. **Eremin, S.** Parameters of chemical vapor deposition on a structure and the properties of nanostructured TaC coating on a carbon composite material / *S. Eremin, V. Anikin, I. Burmistrov* [et al.] // Nanomechanics Sci. and Technol.: an Intern. J. — 2014. — Vol. 5, № 3. — P. 181–189.

Получено 30.01.17 © С. А. Ерёмин, В. Н. Аникин, Д. Ю. Синицын, В. Н. Гуськов, А. Г. Юдин, 2017 г.

9-я Европейская

конференция металлургов

25–28 июня 2017 г. | г. Лейпциг, Германия

- Побочные продукты
- ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- Новые технологические процессы
- Защита окружающей среды
- Стратегия ресурсосбережения
- Аналитика, качество
- Экономические перспективы

К. ф.-м. н. **П. А. Степанов** (), **В. В. Антонов, И. Г. Атрощенко**, О. В. Никулина, О. А. Строева, к. т. н. Ф. Я. Бородай, Л. К. Неповинных

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

УДК 666.762.2:666.1.055

РАДИОПРОЗРАЧНОЕ ТЕРМОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» разработано неорганическое влагозащитное покрытие на основе кварцевого шликера с алюмохромофосфатным связующим, обладающее повышенной термостойкостью и хорошими физико-механическими показателями. Отработана технология нанесения покрытия на образцы и изделия из композиционных материалов. Проведены исследования термостойкости покрытия, показана термостойкость покрытия при температуре воздуха выше 1200 °С. На образцах и макетах с покрытием достигнуто существенное снижение пористости и влагопоглощения композиционного материала с сохранением диэлектрических свойств.

Ключевые слова: лакокрасочное покрытие, композиционный материал, неорганическое покрытие, шликер.

ВВЕДЕНИЕ

акокрасочные покрытия (ЛКП) широко используются для дополнительной защиты радиопрозрачных изделий из стеклопластиков от воздействия влаги и других атмосферных факторов, что способствует стабилизации прочностных и радиотехнических параметров изделий. В зависимости от типа радиопрозрачных изделий (РПИ) и технических требований, предъявляемых к ним, применяются различные виды ЛКП. Влагостойкость — одно из важнейших свойств стеклопластиков радиотехнического назначения, так как этот показатель во многом определяет стабильность прочностных и диэлектрических характеристик и долговечность эксплуатации РПИ. Так, например, присутствие в материале изделия всего лишь нескольких процентов воды может привести к значительному изменению значений диэлектрической проницаемости є и тангенса диэлектрических потерь tgб и, соответственно, к существенному изменению радиотехнических показателей изделия [1, 2].

Органические лакокрасочные покрытия обладают ограниченной термостойкостью. Наивысший предел допустимой эксплуатационной температуры 150–200 °С. Лишь в некоторых случаях (кремнийорганические покрытия) удается достигнуть длительной устойчивости при более высоких температурах (до 450 °С) [1].

Одним из направлений разработки тепло-, влагозащитных покрытий являются различные наносимые на поверхность шликерные композиции. Шликер — это тиксотропная коллоидно-химическая система. При небольших



механических воздействиях (перемешивание, взбалтывание, окунание) шликер должен становиться легкотекущим, а при устранении этих воздействий должен сравнительно быстро загустевать. Это необходимо для того, чтобы при нанесении на поверхность изделия образовывался ровный слой, не стекающий и не собирающийся в капли до высыхания. Однако к недостаткам таких покрытий можно отнести разнотолщинность получаемого покрытия и сложность получения тонкослойных покрытий (менее 10–15 мкм) [3].

В последние годы разработаны так называемые шликерно-неорганические покрытия, состоящие из неорганического связующего и различных заполнителей. Неорганическое связующее должно обладать, с одной стороны, клеящими свойствами, а с другой — водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трехвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и алюмохромофосфаты, которые при определенной концентрации образуют особые структурированные растворы, в структурировании которых участвуют вода, растворенные частицы (от мономеров до высокомолекулярных анионов) и некоторое количество дисперсной фазы. Заполнителями могут быть порошкообразные материалы (оксиды, металлы, бескислородные соединения), волокна, а также ткани и неорганические текстолиты. Преимущество неорганических клеев и связующих заключается в том, что это водные системы, не содержащие летучих органических растворителей. Особенностью неорганических клеев, кроме возможности использования их при высоких температурах, является обеспечение стабильных диэлектрических свойств при повышенных температурах. Неорганические клеи широко применяют для получения кислотоупорных и защитных (тепло-, электро-) покрытий по металлам, а также высокоогнеупорных масс и изделий [4, 5].

РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЯ

К разрабатываемым термостойким покрытиям предъявляется комплекс требований: стабильные диэлектрические характеристики в широком интервале температур, высокая стойкость к ударным механическим и тепловым нагрузкам, структурная однородность во фракциях, регулируемая вязкость, а также хорошая технологичность при нанесении покрытий на сложнопрофильные образцы и изделия.

Рассматривались различные варианты неорганических композиций и методы изготовления из них покрытий толщиной от 0,5 до 2,0 мм, а также возможность механических доработок покрытия для доведения его до необходимой толщины. Это, с одной стороны, ограничивало способы нанесения покрытий, а с другой — требовалось нахождение способов упрочнения покрытия как до механической обработки, так и после.

В рамках разработки огнеупорных радиопрозрачных керамических покрытий проводились работы по нескольким направлениям. За основу покрытия было взято алюмохромфосфатное связующее, в виде основного материала заполнителя использовали аморфный диоксид кремния SiO₂ в составе водного шликера кварцевого стекла или в виде тонкоизмельченного в шаровой мельнице кварцевого порошка, разведенного в дистиллированной воде.

Для работы при температуре выше 1000 °С наиболее приемлемы материалы и покрытия на основе аморфного SiO₂, отличающиеся высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью, стабильностью диэлектрических характеристик (є и tgб) в интервале температур от 20 до 1200 °С и диапазоне частот 10³–10¹¹ Гц [4]. Технология получения водных суспензий (шликеров) заданного зернового состава исторически хорошо отработана, покрытия легко наносятся на образцы или заготовки материала подложки методом напыления, окунания с образованием тонких (до 0,5 мм) или сравнительно толстых (1,0–2,0 мм) покрытий.

Для керамического покрытия на основе кварцевого шликера использовано алюмохромфосфатное связующее (АХФС), которое позволяет получать достаточно прочные и огнеупорные материалы и покрытия при температуре термообработки до 450 °C. Покрытия на основе АХФС с содержанием заполнителей в количестве не менее 80 % при температуре обжига начиная с 300 °C являются стойкими к регидратации и не теряют своих прочностных свойств при выдержке на воздухе в течение сотен часов.

Для достижения общей химической нейтральности (pH у алюмохромфосфатного связующего 1-2) связующее с кварцевым заполнителем модифицировали золем кремниевой кислоты марки КЗ-ТМ-30 плотностью 1,207 и pH = 10÷12. Золь кремниевой кислоты — это коллоидный раствор, состоящий из дисперсионной среды, которой является вода, и дисперсной фазы, представляющей собой мицеллы аморфного кремнезема. Мицеллы кремнезоля, насыщенные молекулами воды, обладают полимерной природой, высокоразвитой поверхностью и большим количеством функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность и возможность модифицирования поверхности частиц путем адсорбирования различных ионов [5]. При изменении кислотно-щелочного раствора в сторону кислой среды, если золь был щелочным, протекает процесс гелеобразования, при этом наночастицы оразуют крупные соединения, не способные больше измельчаться. Введение золя кремниевой кислоты не только нейтрализует среду покрытия, но и упрочняет его, снижает температуру отверждения покрытия.

Оптимальными с точки зрения технологичности, экологии и степени воздействия на волокно и кварцевый заполнитель являются композиции, близкие к нейтральным, с pH = 6÷7. Такие составы содержали: 4–8 % АХФС, 20–40 % кремнезоля, остальное — шликер кварцевого стекла.

На подложку из стеклопластика покрытие можно наносить кистью, методом окунания или обливом. Сушку опытных образцов проводили при 300-400 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены различные исследования и испытания полученных опытных образцов материалов и покрытий. Результаты исследований показали высокую эксплуатационную надежность полученной композиции при рабочей температуре выше 800 °С. Исследование термостойкости покрытия проводили методом термогравиметрического анализа (см. рисунок).

На приведенной термогравиметрической (ТГ) кривой скорость нагрева равна 2 °С/мин. Изменение массы на 5,6 % в диапазоне 29–600 °С происходит в основном за счет процессов испарения (30–100 °С) и дегидратации (100–500 °С) молекул воды. Таким образом, согласно ГОСТ 9.715, термостойкость покрытия превышает 1200 °С, так как потеря массы при этой температуре менее 10 %.





Таблица 1. Сравнение структурных характеристик образцов материала подложки до и после нанесения покрытия*

Образец	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Водопоглощение, %				
1	1,400 / 1,446	37,10 / 0,42	26,45 / 0,29				
2	1,420 / 1,464	36,93 / 0,34	29,95 / 0,23				
3	1,400 / 1,439	37,59 / 1,24	26,80 / 0,86				
4	1,390 / 1,445	37,89 / 0,24	27,20 / 0,17				
5	1,384 / 1,412	38,57 / 4,07	27,82 / 2,88				
6	1,385 / 1,444	38,31 / 7,79	27,61 / 5,38				
* Числитель — образец до нанесения покрытия, знамена-							

тель — после нанесения.

Таблица 2. Сравнительные диэлектрические характеристики образцов материала подложки до и после нанесения покрытия

	Значение						
Температура, °С	исхо	одное	после нанесения покрытия				
	З	$tg\delta\cdot 10^4$	3	$tg\delta \cdot 10^4$			
20	3,40	78	3,43	12			
300	3,40	110	3,43	20			
400	3,40	68	3,43	26			
600	3,44	72	3,47	41			
800	3,48	80	3,50	70			

Для измерения пористости образцов использовали приспособление для гидростатического взвешивания и вакуумную установку для насыщения образцов. Измерения проводились согласно ГОСТ 2409 (ИСО 5017–88). В результате нанесения покрытия на поверхность подложки удалось уменьшить пористость и влагопоглощение (табл. 1). Влагопоглощение и плотность образцов определяли по методике ПМ 596.368–2003, разработанной АО «ОНПП «Технология».

Таким образом, пористость материала подложки снизилась в среднем на 35 %, влагопоглощение — на 25 %, средняя плотность образцов практически не изменилась.

Измерение є и tgб выполняли методом составного резонатора по методике ПМ 596.981–2002, разработанной в АО «ОНПП «Технология». Метод определения є основан на измерении разности резонансных длин резонатора до и после помещения в резонатор образца диэлектрика при фиксированной частоте измерения. Метод определения tgб основан на измерении изменения интенсивности электромагнитных колебаний при помещении в резонатор образца диэлектрика. Результаты приведены в табл. 2.

Обнаружено снижение тангенса угла диэлектрических потерь, что еще раз указывает на уменьшение влагопоглощения образцов композиционного материала с покрытием.

Для оценки стойкости покрытия к атмосферному воздействию были проведены испытания образцов с нанесенным покрытием методами термоциклирования, выдержки в интервале температур -60 ÷ +300 °C и одностороннего нагрева до 1200 °C по методикам, разработанным на предприятии. Образцы выдержали испытания, поверхность сохранила целостность. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке высокотермостойких неорганических композитных материалов и могут служить основой для разработки технологий изготовления изделий для специальных задач авиа-, ракетной отрасли машиностроения, например головных радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ОА «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» разработано неорганическое покрытие на основе шликера, кремнезоля и алюмохромфосфатного связующего с повышенной термостойкостью и высокими физико-техническими характеристиками. Подобран оптимальный состав, отработана технология нанесения покрытия на композиционные материалы и изделия.

Согласно термогравиметрическому анализу, термическая деструкция покрытия при температурах выше 1200 °С смещается в сторону увеличения выхода остатка. Общая потеря составляет 6 % от исходной массы за счет удаления свободной и связанной воды.

Показано снижение пористости на 35 %, влагопоглощения на 25 % композиционного материала после нанесения на него покрытия. Отмечено значительное увеличение стойкости материала к разрушающим нагрузкам при повышенных температурах (выше 800 °C), а также стойкости покрытия к атмосферному воздействию.

Определено, что снижение на 35 % значений тангенса угла диэлектрических потерь при стабильном значении общей диэлектрической проницаемости композиционного неорганического материала с нанесенным покрытием в широком диапазоне температур обеспечивает эксплуатационную надежность и долговечность элементов летательных аппаратов радиотехнического назначения.

Библиографический список

1. **Брок, Т.** Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / *Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке.* — М. : Пейнт-Медиа, 2015. — 548 с.

2. **Гуртовник, И. Г.** Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И. Г. Гуртовник, В. И. Соколов, Н. Н. Трофимов, С. И. Шалгунов ; под ред. В. И. Соколова. — М. : Мир, 2003. — 368 с.

3. **Журавлев, Г. И**. Химия и технология термостойких неорганических покрытий / *Г. И. Журавлев.* — М. : Химия, 1975. — 200 с.

4. *Сайфуллин, Р. С.* Неорганические композиционные материалы / *Р. С. Сайфуллин.* — М. : Химия, 1983. — 304 с. 5. *Эйдук, Ю. Я.* Неорганические стекловидные покрытия и

3. **Эцоўк, го. Л**. Пеорганические стекловидные покрытия и материалы / Ю. Я. Эйдук. — Рига : Зинатне, 1969. — 502 с.∎

Получено 19.10.16 © П. А. Степанов, В. В. Антонов, И. Г. Атрощенко, О. В. Никулина, О. А. Строева, Ф. Я. Бородай, Л. К. Неповинных, 2017 г. Д. т. н. В. В. Кузин (🖾), к. т. н. М. Ю. Фёдоров, к. т. н. М. А. Волосова

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25 ТРАНСФОРМАЦИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТОЛЩИНЫ ТІС-ПОКРЫТИЯ. ВАРИАНТ НАГРУЖЕНИЯ — КОМБИНИРОВАННАЯ НАГРУЗКА

В результате выполненных численных экспериментов выявлено благоприятное влияние толщины покрытия из карбида титана на трансформацию напряженного состояния поверхностного слоя Si₃N₄-TiC-Y₂O₃-керамики. Установлено, что увеличение толщины TiC-покрытия приводит к стабильному уменьшению σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном слое основных структурных элементов.

Ключевые слова: нитридная керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, комбинированная нагрузка, поверхностный слой.

введение

конструктивные элементы из нитридной кера-мики, обладающие повышенной стабильностью при температурах выше 1000 °С, имеют важное значение для высокотемпературной техники [1-4]. Для их лучшей адаптации к определенным эксплуатационным нагрузкам применяют функциональные покрытия [5-7]. Однако проектирование таких керамических деталей затруднено из-за необходимости создания оригинального композиционного материала со сложным комплексом поверхностных свойств [8]. Накопленный опыт по созданию и применению инструментов из нитридной керамики с покрытием доказал высокую результативность целевого проектирования системы керамика – покрытие с учетом определенных условий эксплуатации [9-11]. Успешная реализации этого подхода предполагает детальное изучение поведения системы керамика – покрытие под действием тепловых и силовых нагрузок, а также выявление взаимосвязи напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики с причинами отказов сложно нагруженных конструктивных элементов [12].

Развитие системы термопрочностых расчетов керамических материалов, созданной на основе их микроструктурной модели [13–15], открывает новые возможности при проведении фундаментальных и прикладных исследований, а также позволяет идентифицировать наиболее «слабые звенья» в керамике — локальные области высоких напряжений, инициирующих разрушение композиционного материала при эксплуатации [16, 17]. Основные

> ⊠ В. В. Кузин E-mail: kyzena@post.ru

результаты исследований, в которых учитывались характер внешнего воздействия, свойства TiNпокрытия, а также размеры, форма и свойства основных структурных элементов оксидно-карбидной керамики, приведены в статьях [18–22]. Важные закономерности трансформации напряженного состояния поверхностного слоя Si₃N₄–TiC–Y₂O₃керамики при изменении толщины TiC-покрытия под действием силовой и тепловой нагрузок проанализированы в статьях [23–25]. В настоящей работе исследована трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики под действием комбинированной нагрузки при изменении толщины TiC-покрытия с 5 до 15 мкм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выявления и анализа структурной неоднородности напряжений о11, о22, о12 и интенсивности напряжений о, в поверхностном слое нитридной керамики с разной толщиной покрытия под действием внешней нагрузки использовали методику, приведенную в статье [23]. Исследовали неоднородность напряжений в керамике системы Si₃N₄-TiC-Y₂O₃ с покрытием из TiC толщиной 5, 10 и 15 мкм, контактирующим со слоем чугуна СЧЗ2 толщиной 1 мкм. К поверхности конструкции приложена комбинированная нагрузка: F = 0.1 H: $P = 4.0 \cdot 10^8$ Па и $O = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² при теплоотводе с коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²-град). Для анализа результатов расчета σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i использовали метод контрольных точек (КТ) [26]. Выбранные КТ расположены в поверхностных слоях основных структурных элементов керамики — поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (3), поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (МФЗ), поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (МФМ), и поверхности матрицы,

примыкающей к межзеренной фазе (М). Структурную неоднородность напряжений в поверхностных слоях элементов керамики характеризовали следующими статистическими показателями: наибольшее $\sigma_{\text{макс}}$, наименьшее $\sigma_{\text{мин}}$ и среднее $\sigma_{\text{ср}}$ значения, диапазон изменения Σ , стандартное отклонение *s* и число *N* изменения знака для σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием комбинированной нагрузки поверхностный слой керамики системы Si₃N₄-TiC-Y₂O₃ с покрытием из TiC разной толщины деформируется по однотипной схеме — «расплющенное» зерно вдавливается в матрицу. При этом толщина покрытия оказывает существенное влияние на уровень упругих деформаций. Рассмотрим основные результаты численных экспериментов, подтверждающих этот тезис.

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхности 3 под действием комбинированной нагрузки показаны на рис. 1. Установлено, что напряжения σ_{11} при толщине покрытия $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 754 МПа — от 358 (КТ23) до -396 МПа (КТ10) при $\sigma_{cp} = -110$ МПа, s = 244 МПа и N = 1 (рис.



Рис. 1. Влияние толщины TiC-покрытия на напряженное состояние поверхностного слоя 3 в Si₃N₄-TiC-Y₂O₃-керамике; толщина покрытия Δ_{π} указана на кривых, мкм



Рис. 2. Влияние толщины TiC-покрытия на напряженное состояние поверхностного при $\sigma_{cp} = -209$ МПа, s = 87 слоя МФЗ в Si₃N₄-TiC-Y₂O₃-керамике; толщина покрытия Δ_{π} указана на кривых, мкм МПа и N = 0.

1, *а*). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 679 МПа — от 270 (КТ23) до -409 МПа (КТ10) при $\sigma_{cp} = -177$ МПа, s = 224 МПа и N = 1. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 630 МПа — от 222 (КТ23) до -408 МПа (КТ12) при $\sigma_{cp} = -205$ МПа, s = 216 МПа и N = 1.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 1299 МПа от 296 МПа (КТ23) до -1003 МПа (КТ19) при $\sigma_{cp} = -291$ МПа, s = 310 МПа и N = 3 (рис. 1, б). При $\Delta_n = 10$ мкм в поверхностном слое зерна формируются σ_{22} с диапазоном изменения 1154 МПа — от 369 (КТ23) до -785 МПа (КТ18) при $\sigma_{cp} = -207$ МПа, s = 237 МПа и N = 1. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 1102 МПа — от 437 (КТ23) до -665 МПа (КТ18) при $\sigma_{cp} = -165$ МПа, s = 221 МПа и N = 1.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 757 МПа — от 296 (КТ8) до 1053 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 517$ МПа, s = 193 МПа и N = 0(рис. 1, в). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм образуются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 642 МПа — от 273 (КТ8) до 915 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 457$ МПа, s = 178 МПа и N == 0. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются σ_{12} , которые изменяются в диапазоне 601 МПа — от 248 (КТ8) до

849 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 414$ МПа, s = 175 МПа и N = 0.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 1288 МПа — от 562 (КТ5) до 1850 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 984$ МПа, s = 382 МПа (рис. 1, г). При $\Delta_n = 382$ МПа (рис. 1, г). При $\Delta_n = 10$ мкм диапазон изменения σ_i составляет 1042 МПа — от 554 (КТ8) до 1596 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 866$ МПа, s = 314 МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 952 МПа — от 520 (КТ8) до 1472 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = 792$ МПа, s = 290 МПа. Результаты расчетов σ_{11} ,

 σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхности МФЗ показаны на рис. 2. Установлено, что напряжения σ_{11} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 478 МПа — от 113 (КТ27) до -365 МПа (КТ34) при σ_{ср} = -126 МПа, *s* = 153 МПа и N = 2 (рис. 2, *a*). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм формируются σ₁₁, изменяющиеся в диапазоне 335 МПа — от -21 (КТ28) до –356 МПа (КТЗЗ) при σ_{cp} = = -184 МПа, *s* = 106 МПа и N = 0. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются σ₁₁ с диапазоном изменения 275 МПа — от -76 (КТ28) до -351 МПа (КТ33)

54

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 713 МПа — от 159 (КТ26) до -554 МПа (КТ42) при $\sigma_{cp} = -221$ МПа, s = 193 МПа и N = 4 (рис. 2, б). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 422 МПа — от -40 (КТ29) до -462 МПа (КТ42) при $\sigma_{cp} = -218$ МПа, s = 99 МПа и N == 0. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 361 МПа — от -51 (КТ29) до -412 МПа (КТ42) при $\sigma_{cp} = -196$ МПа, s = 87 МПа и N = 0.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 214 МПа — от 218 (КТ29) до 432 МПа (КТ37) при $\sigma_{cp} = 325$ МПа, s = 76 МПа и N = 0 (рис. 2, е). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм формируются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 172 МПа — от 176 (КТ42) до 348 МПа (КТ37) при $\sigma_{cp} = 274$ МПа, s = 57 МПа и N = 0. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются напряжения с диапазоном изменения 157 МПа — от 141 (КТ42) до 298 МПа (КТ36) при $\sigma_{cp} = 237$ МПа, s = 49 МПа и N = 0.

Интенсивность напряжений σ_i в этом поверхностном слое при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяется в диапазоне 420 МПа — от 380 (КТ29) до 800 МПа (КТ38) при $\sigma_{cp} = 631$ МПа, s = 132 МПа (рис. 2, г). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм диапазон изменения σ_i составляет 320 МПа — от 332 (КТ29) до 652 МПа (КТ34) при $\sigma_{cp} = 532$ МПа, s = 96 МПа. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм σ_i изменяется в диа-

пазоне 273 МПа — от 299 (КТ29) до 572 МПа (КТ34) при $\sigma_{\rm cp}$ = 470 МПа, s = = 84 МПа.

Результаты расчетов σ₁₁, σ₂₂, σ₁₂ и σ_i в поверхностном слое МФМ показаны на рис. З. При $\Delta_{\pi} = 5$ мкм в этом слое формируются напряжения о₁₁, изменяющиеся в диапазоне 511 МПа — от 126 (КТ60) до –385 МПа (КТ51) при σ_{cp} = = -118 МПа, *s* = 176 МПа и N = 2 (рис. 3, *a*). При Δ_п = = 10 мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 420 МПа — от 45 (КТ60) до -375 МПа (КТ51) при σ_{cp} = = -165 МПа, *s* = 140 МПа и *N* = 1. При Δ_{π} = 15 мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 378 МПа — от 7 (КТ60) до -371 МПа (КТ50) при σ_{ср} = -184 МПа, s = 120 МПа и N = 1.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n =$ = 5 мкм изменяются в диапазоне 460 МПа — от 32 (КТ47) до -428 МПа (КТ60) при $\sigma_{cp} = -216$ МПа, s = 136МПа и N = 2 (рис. 3, δ). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 414 МПа — от 105 (КТ43) до -309 МПа (КТ60) при $\sigma_{cp} = -169$ МПа, s = 106 МПа и N = 1. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 442 МПа — от 199 (КТ43) до -243 МПа (КТ60) при $\sigma_{cp} = -127$ МПа, s = 103 МПа и N = 1.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 302 МПа — от 227 (КТ47) до 529 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 366$ МПа, s = 83 МПа и N = 0 (рис. 3, е). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм образуются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 257 МПа — от 204 (КТ47) до 461 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 315$ МПа, s = 64 МПа и N = 0. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются σ_{12} с диапазоном изменения 219 МПа — от 182 (КТ46) до 401 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 278$ МПа, s = 53 МПа и N = 0.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 512 МПа — от 403 (КТ47) до 918 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 692$ МПа, s = 150 МПа (рис. 3, *г*). При $\Delta_n = 10$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 439 МПа — от 371 (КТ46) до 810 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 592$ МПа, s = 109 МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 408 МПа — от 328 (КТ46) до 736 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 527$ МПа, s = 94 МПа.

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном слое М показаны на рис. 4. Установлено, что при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм в этом слое формируются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 553 МПа — от



Рис. 3. Влияние толщины TiC-покрытия на напряженное состояние поверхностного слоя $M\Phi M$ в Si₃N₄-TiC-Y₂O₃-керамике; толщина покрытия Δ_{n} указана на кривых, мкм





-139 (КТ68) до 414 МПа (КТ61) при σ_{cp} = 129 МПа, s = 169 МПа и N = 3 (рис. 4, a). При Δ_{n} = 10 мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 492 МПа — от -169 (КТ67) до 323 МПа (КТ62) при σ_{cp} = 128 МПа, s = 153 МПа и N = 3. При Δ_{n} = 15 мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 461 МПа — от -184 (КТ67) до 277 МПа (КТ62) при σ_{cp} = 128 МПа, s = 150 МПа и N = 3.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 595 МПа — от 276 (КТ66) до -319 МПа (КТ75) при $\sigma_{cp} = -76$ МПа, s = 222 МПа и N = 1 (рис. 4, δ). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 507 МПа — от -183 (КТ73) до 324 МПа (КТ66) при $\sigma_{cp} = -23$ МПа, s = 167 МПа и N == 2. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 471 МПа — от -121 (КТ61) до 350 МПа (КТ66) при $\sigma_{cp} = 22$ МПа, s = 154 МПа и N = 3.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_{\pi} = 5$ мкм изменяются в диапазоне 401 МПа — от 102 (КТ65) до 503 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 313$ МПа, s = 128 МПа и N = 0 (рис. 4, е). При $\Delta_{\pi} = 10$ мкм образуются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 469 МПа — от 37 (КТ65) до 506 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 248$ МПа, s = 144 МПа и N = 0. При $\Delta_{\pi} = 15$ мкм формируются σ_{12} с диапазоном изменения 480 МПа — от 9 (КТ65) до 489 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 207$ МПа, s = 152 МПа и N = 0.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 609 МПа — от 262 (КТ65) до 871 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 642$ МПа, s = 190 МПа (рис. 4, г). При $\Delta_n = 10$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 664 МПа — от 210 (КТ65) до 874 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 529$ МПа, s = 219 МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 731 МПа — от 119 (КТ77) до 850 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = 467$ МПа, s = 232 МПа.

Зависимости, характеризующие общую тенденцию влияния толщины покрытия на трансформацию напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия под действием комбинированной нагрузки, показаны на рис. 5. Видно, что о_i уменьшается в KT разных поверхностных слоев структурных элементов нитридной керамики при увеличении толщины покрытия, причем степень этого влияния изменяется в достаточно широком диапазоне, зависящем от поверхности структурного элемента керамики и расположения KT.

Например, в поверхностном слое 3 (рис. 5, *a*) σ_i изменяются следующим образом: в КТ6, КТ11 и КТ19 значения σ_i уменьшаются в 1,1, 1,3 и 1,4 раза соответственно при увеличении $\Delta_{\rm n}$ с 5 до 15 мкм. В КТ31 поверхностного слоя МФЗ значения σ_i практически не изменяются (рис. 5, *б*), а в КТ33 и КТ38 σ_i уменьшаются в 1,1 и 1,5 раза соответственно. В КТ48 поверхностного слоя МФМ значения σ_i практически не изменяются (рис. 5, *в*), а в КТ51 и КТ57 σ_i уменьшаются в 1,2 и 1,5 раза соответственно. Наиболее чувствителен к изменению σ_i поверхностный слой М (рис. 5, *г*): значения σ_i в нем уменьшаются в 1,3, 1,8 и 4,0 раза в КТ65, КТ75 и КТ77 соответственно при увеличении $\Delta_{\rm n}$ с 5 до 15 мкм.

В систематизированном виде показатели структурной неоднородности σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностных слоях основных структурных элементов нитридной керамики с ТіС-покрытием разной толщины под действием комбинированной нагрузки приведены в таблице. Анализ табличных данных подтверждает существенное влияние толщины ТіС-покрытия на изменение напряженного состояния поверхностного слоя керамики под действием комбинированной нагрузки.

Видно, что с увеличением Δ_n с 5 до 15 мкм диапазон изменения σ_{11} в поверхностных слоях 3, МФЗ, МФМ и М уменьшается в 1,2, 1,7, 1,4 и 1,2 раза; стандартное отклонение σ_{11} уменьшается в 1,05, 1,8, 1,5 и 1,1 раза соответственно; максимальные значения σ_{11} в поверхностных слоях МФЗ, МФМ и М уменьшаются в 1,05, 1,05 и 1,5 раза соответственно (в поверхностном слое 3 изменения практически отсутствуют); средние значения σ_{11} в поверхностных слоях 3, МФЗ и МФМ увеличиваются в 1,9, 1,7 и 1,6 раза соответственно (в поверхностном слое М изменения отсутствуют).

> Увеличение Δ_{π} приводит к уменьшению числа смен знака σ_{11} в поверхностном слое МФЗ с 2 до 0, а МФМ с 2 до 1; в поверхностных слоях 3 и М σ_{11} не изменяет знака.

Увеличение Δ_n с 5 до 15 мкм приводит к уменьшению в поверхностных слоях 3, МФЗ, МФМ и М: диапазона изменения σ_{22} в 1,2, 2,0, 1,05 и 1,3 раза; среднего значения σ_{22} в 1,8, 1,1, 1,7 и 3,5 раза; стандартного отклонения σ_{22} в 1,4, 2,2, 1,3 и 1,4 раза соответственно. При этом максимальные значения σ_{22} в поверхност-





		σ ₁₁			σ_{22}			σ_{12}			σ_i	
Показатели	при толщине покрытия Δ_{n} , мкм											
	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
	Поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе (3)											
Σ	754	679	630	1299	1154	1102	757	642	601	1288	1042	952
σ_{makc}	-396	-409	-408	-1003	-785	-665	1053	915	849	1850	1596	1472
$\sigma_{\rm MHH}$	358	270	222	296	369	437	296	273	248	562	554	520
$\sigma_{\rm cp}$	-110	-177	-205	-291	-207	-165	517	457	414	984	866	792
Ν	1	1	1	3	1	1	0	0	0	-	-	-
S	224	224	216	310	237	221	193	178	175	382	314	290
	Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну (МФЗ)											
Σ	478	335	275	713	422	361	214	172	157	420	320	273
σмакс	-365	-356	-351	-554	-462	-412	432	348	298	800	652	572
$\sigma_{\rm muh}$	113	-21	-76	159	-40	-51	218	176	141	380	332	299
$\sigma_{\rm cp}$	-126	-184	-209	-221	-218	-196	325	274	237	631	532	470
N	2	0	0	4	0	0	0	0	0	-	-	-
S	153	106	87	193	99	87	76	57	49	132	96	84
		Пове	грхность	межзере	енной фаз	зы, примъ	ікающая	к матри	це (МФМ))		
Σ	511	420	378	460	414	442	302	257	219	512	439	408
$\sigma_{\text{макс}}$	-385	-375	-371	-428	-309	-243	529	461	401	918	810	736
$\sigma_{\rm muh}$	126	45	7	32	105	199	227	204	182	403	371	328
$\sigma_{\rm cp}$	-118	-165	-184	-216	-169	-127	366	315	278	692	592	527
N	2	1	1	2	1	1	0	0	0	-	-	-
S	176	140	120	136	106	103	83	64	53	150	109	94
Поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе (М)												
Σ	553	492	461	595	507	471	401	469	480	609	664	731
σ_{makc}	414	323	277	-319	324	350	503	506	489	871	874	850
$\sigma_{\rm muh}$	-139	-169	-184	276	-183	-121	102	37	9	262	210	119
σ_{cp}	129	128	128	-76	-23	22	313	248	207	642	529	467
N	3	3	3	1	2	3	0	0	0	-	-	-
S	169	153	150	222	167	154	128	144	152	190	219	232

ных слоях 3, МФЗ и МФМ уменьшаются в 1,5, 1,3 и 1,8 раза соответственно, а в поверхностном слое М — максимальное значение σ_{22} увеличивается в 1,1 раза. Уменьшается число смен знака σ_{22} также в поверхностных слоях 3, МФЗ и МФМ с 3 до 1, с 4 до 0 и с 2 до 1 соответственно при увеличении Δ_{π} . Однако в поверхности М число смен знака σ_{22} увеличивается с 1 до 3.

С увеличением Δ_n с 5 до 15 мкм максимальное значение σ_{12} в поверхностных слоях 3, МФ3, МФМ и М уменьшается в 1,2, 1,4, 1,3 и 1,03 раза, среднее значение σ_{12} уменьшается в 1,2, 1,4, 1,3 и 1,5 раза соответственно. Диапазон изменения σ_{12} в поверхностных слоях 3, МФ3 и МФМ уменьшается в 1,3, 1,4 и 1,4 раза соответственно, а в поверхностном слое М увеличивается в 1,2 раза. Стандартное отклонение σ_{12} в поверхностных слоях 3, МФ3 и МФМ уменьшается в 1,1, 1,6 и 1,6 раза соответственно, а в поверхностном слое М увеличивается в 1,2 раза. На число смен знака σ_{12} изменение толщины покрытия влияние не оказывает.

Увеличение Δ_{π} с 5 до 15 мкм приводит к уменьшению максимального значения σ_i в поверхностных слоях 3, МФЗ, МФМ и М в 1,3, 1,4, 1,2 и 1,02 раза и среднего значения σ_i в 1,2, 1,3, 1,3 и 1,4 раза соответственно. В поверхностных слоях 3, МФЗ и МФМ уменьшается диапазон изменения σ_i в 1,4, 1,5 и 1,3 раза, стандартное отклонение σ_i уменьшается в 1,3, 1,6 и 1,6 раза соответственно. В поверхностном слое М диапазон изменения и стандартное отклонение о, увеличивается 1,2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных численных экспериментов установлено, что увеличение толщины ТіС-покрытия от 5 до 15 мкм при одновременном действии силовой и тепловой нагрузок приводит к благоприятной трансформации напряженного состояния поверхностного слоя Si₃N₄-TiC-Y₂O₃керамики. Это проявляется в стабильном уменьшении σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностях 3, МФЗ, МФМ и М. Более сложным образом изменяются их максимальные, средние и минимальные значения, а также диапазоны изменения, стандартное отклонение и число смен знака при увеличении толщины покрытия, причем характер этого изменения зависит от структурного элемента керамики и расположения КТ в его поверхностном слое. Значения большинства показателей неоднородности σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и о, уменьшаются с увеличением толщины покрытия. Этот факт позволяет предположить, что изделия из нитридной керамики с ТіС-покрытием толщиной 15 мкм будут иметь больший эксплуатационный ресурс по сравнению с изделиями, на поверхности которых имеется ТіС-покрытие толщиной 5 мкм.

* * *

Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «СТАНКИН» в сфере научной деятельности (регистрационный номер проекта 9.1372.2017).

Библиографический список

1. *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.] // Ceramics International. — 2016. — Vol. 42, № 15. — P. 17210–17221.

2. **Nakatani**, **M.** Oxidation behaviour of Si_3N_4/Y_2O_3 system ceramics and effect of crack-healing treatment on oxidation / *M. Nakatani*, *K. Ando*, *K. Houjou* // J. Europ. Ceram. Soc. -2008. -Vol. 28, N = 6. -P. 1251-1257.

3. *Zheng, Guangming.* Thermal shock and thermal fatigue resistance of Sialon–Si₃N₄ 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.

4. *Lin, H. T.* Characterization of mechanical reliability of silicon nitride microturbine rotor / *H. T. Lin, M. K. Ferber* // Key Engineering Materials. — 2005. — Vol. 287. — P. 393–403.

5. *Zuo, Kai-hui.* The mechanical and dielectric properties of Si₃N₄-based sandwich ceramics / *Kai-hui Zuo, Yu-ping Zeng, Dongliang Jiang //* Materials & Design. — 2012— Vol. 35. — P. 770–773.

6. *Xing, Youqiang.* Fabrication and dry cutting performance of Si_3N_4 /TiC ceramic tools reinforced with the PVD WS₂/Zr soft-coatings / *Youqiang Xing, Jianxin Deng, Kedong Zhang* [et al.] // Ceramics International. — 2015. — Vol. 41, No 8. — P. 10261–10271.

7. *Minatto, F. D.* Multilayered ceramic composites : a review / *F. D. Minatto, P. Milak, E. S. Gislon* [et al.] // Materials Science Forum. — 2015. — Vol. 820. — P. 393–398.

8. *Григорьев, С. Н.* Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17-22.

Grigor'ev, S. N. Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin //* Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

9. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46-50.

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.

10. Kuzin, V. Tool life and wear mechanism of coated Si_3N_4 ceramic tools in turning grey cast iron / V. Kuzin, S. Grigor'ev // Key Engineering Materials. — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.

11. *Grigoriev, S.* The stress-strained state of ceramic tools with coating / *S. Grigor'ev, V. Kuzin, D. Burton, D. Batako //* Proceedings of the 37th International Conference MATADOR. — 2012–2013. — P. 181–184.

12. *Kuzin, V.* Applications of multi-level method of stress-strain state analysis in ceramic tools design / *V. Kuzin, S. Grigor'ev, M. Fedorov //* Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 173–176.

13. Григорьев, С. Н. Автоматизированная система термопрочностных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26-31. Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060-1066.

14. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72-76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. -2011. - Vol. 31, No 5. - P. 479-483.

15. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженнодеформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75-80.

Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

16. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — Т. 35, № 6. — С. 728-734.

Kuzin, V. V. The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 1. Macrolevel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova //* J. Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.

17. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров // Трение и износ. — 2015. — Т. 36, № 1. — С.50-55.

Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov // J. Friction and Wear. -2015. - Vol. 36, $N \ge 1. - P. 40-44$.

18. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 77-82.

Volosova, M. A. Effect of tinaium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. -2015. -Vol. 55, N = 5. -P. 487–491.

19. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть З. Действует распределенная силовая нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 35-40.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 3. Action of distributed force load / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 565–569.

20. Волосова, М. А. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений

в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин //* Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47-52.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 4. Action of heat flow / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. -2015. - Vol. 56, Ne 1. - P. 91–96.

21. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 49-53.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 5. A combined load operates / M.A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, No 2, — P. 197–200.

22. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия ТіС на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.

Kuzin, V. V. Effect of a TiC coating on the stressstrain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / V. V. Kuzin, S. N. *Grigor'ev, M. A. Volosova //* Refractories and Industrial Ceramics. -2014. - Vol. 54, No 5. -P. 376-380.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

23. **Кузин, В. В.** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — сосредоточенная силовая нагрузка / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 59-65.

Kuzin, V. V. Transformation of the stressed state of a surface layer of nitride ceramic with a change in TiC-coating thickness. Loading version — concentrated force load / V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, \mathbb{N} 4. — P. 427–433.

24. **Кузин, В. В.** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины ТіС-покрытия. Вариант нагружения — распределенная силовая нагрузка / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 58-63.

25. **Кузин, В. В.** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины ТіС-покрытия. Вариант нагружения — тепловой поток / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 58-63.

26. *Kuzin, V.* Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / *V. Kuzin, S. Grigoriev* // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35.■

Получено 06.10.16 © В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова, 2017 г.

<image><section-header>

Д. т. н. **О. А. Аверкова**¹, д. т. н. **К. И. Логачёв**¹ (⊠), к. ф.-м. н. **М. С. Грицкевич**², **А. К. Логачёв**¹

¹ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

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

УДК 533.6:628.5

АСПИРАЦИЯ АЭРОЗОЛЯ В ТОНКОСТЕННЫЙ ОТСОС-РАСТРУБ ПРИ НАБЕГАЮЩЕМ ПОТОКЕ. Часть 1. Разработка математической модели и вычислительного алгоритма расчета

При помощи разработанной итерационной процедуры построения свободной поверхности тока определяется поле скоростей вблизи всасывающего круглого канала с раструбом. Построены ряд предельных траекторий пылевых частиц, определены зависимости коэффициента аспирации от длины раструба и его наклона.

Ключевые слова: местный вентиляционный отсос-раструб, отрывные течения, метод дискретных вихрей, коэффициент аспирации.

введение

тсос-раструб — ниболее распространенное местное вытяжное устройство, являющееся главным элементом системы аспирации [1-3]. Известен ряд работ о моделировании отрывного течения на входе в отсос-раструб в неограниченном пространстве [4-6] и над непроницаемой плоскостью [7–8], при проведении которых были построены предельные траектории пылевых частиц и определены коэффиценты их улавливания. В решенных задачах отсутствовал набегающий поток, который был учтен в работах [9-11], но только для течения вблизи круглой всасывающей трубы. Цель настоящей работы — разработка математической модели и вычислительного алгоритма ее реализации для расчета отрывного течения на входе в тонкостенный отсос-раструб при набегании на него потока воздуха параллельно оси отсоса, а также определение зависимости коэффициента аспирации от длины и угла наклона раструба в ряде характерных случаев. Заметим, что данная задача представляет интерес не только для области аэродинамики вентиляции, но и для задач отбора проб [9-10].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

На отсос-раструб набегает воздушный поток со скоростью u_{∞} (рис. 1, *a*). Во всасывающем сече-

⊠ К. И. Логачёв E-mail: kilogachev@mail.ru нии раструба задано параболическое распределение скорости, которое соответствует вязкому течению в круглом канале со средней скоростью $u_0: v = 2u_0(1 - r^2/R^2)$, где R — радиус всасывающего канала. Необходимо выявить закономерности изменения от угла наклона α , длины раструба l и скорости набегающего потока u_∞ коэффициента аспирации $A = (R_c/R)^2 \overline{v}$, где R_c — начальное расстояние до оси симметрии найденной предельной траектории пылевой частицы, $\overline{v} = u_\infty/u_0$.



Рис. 1. Отсос-раструб при набегающем потоке: *а* — общая схема течения; *б* — дискретная математическая модель в меридиональной плоскости

Заметим, что ускорение силы тяжести направлено противоположно скорости в отсосе u_0 , т. е. отсос-раструб расположен вертикально, но для удобства представления рисунков расположен горизонтально.

Дискретная математическая модель (рис. 1, б) строится следующим образом. По границе течения размещены присоединенные бесконечно тонкие вихревые кольца (черные кружочки на рис. 1, б) и между ними контрольные точки (крестики на рис. 1, б) на окружности, охватывающей патрубок, либо во всасывающем сечении. Заметим, что во всасывающем сечении на оси симметрии размещен вихрь нулевого радиуса, поэтому он не учитывается. Число дискретных вихревых колец равно числу контрольных точек. В контрольных точках, лежащих на стенках патрубка, выполняется условие непроницаемости - скорость вдоль направления нормали равна нулю. Во всасывающем сечении скорость в направлении внешней нормали одинакова и равна *v*₀. Разбиение на дискретные вихревые кольца и контрольные точки равномерно, контрольные точки находятся по центру между вихревыми кольцами. Расстояние между двумя соседними вихревыми кольцами равно шагу дискретности *r*_h. Свободная поверхность тока состоит из свободных вихревых колец (полые кружочки на рис. 1, б) и образуется на острой кромке А раструба. Она определяется итерационным путем, описанным далее. Параллельно оси патрубка набегает поток со скоростью v_∞, которая может быть направлена противоположно оси 0х, а может и совпадать с ней. Заметим, что свободная поверхность тока может сходить и внутрь раструба при малых скоростях набегающего потока.

Обозначим: N — количество присоединенных вихревых колец; N_s — количество свободных вихревых колец; x^p — контрольная точка, p = 1, 2, K, N.

Скорость в произвольной точке *х* вдоль направления *n* вычисляется с помощью формулы

$$v_n(x) = \sum_{q=1}^{N} \Gamma(\xi^q) G(x, \xi^q) + \gamma \sum_{q=1}^{N_c} G(x, \zeta^q) + n_1 v_{\omega},$$
(1)

где ξ^q — точка расположения q-го присоединенного вихревого кольца с циркуляцией $\Gamma(\xi^q)$; γ — циркуляция свободного вихревого кольца, γ = const; ζ^q — точка расположения q-го свободного вихревого кольца.

Функция *G*(*x*,ξ) выражает собой влияние на точку *x*(*x*₁,*x*₂) вихревого кольца с единичной циркуляцией, расположенного в точке ξ(ξ₁,ξ₂).

$$G(x,\xi) = \frac{4(A_1b + A_2a)E(t)}{b(a-b)\sqrt{a+b}} - \frac{4A_2F(t)}{b\sqrt{a+b}}$$
при $b \neq 0$,

$$G(x,\xi) = \frac{\xi_2^2 n_1}{2a\sqrt{a}}$$
при $b = 0$, $2x_2\xi_2 = b > 0$,

$$\begin{split} a &= (x_1 - \xi_1)^2 + \xi_2^2 + x_2^2 > 0, A_1 = \frac{\xi_2^2 n_1}{4\pi}, \\ A_2 &= \frac{\xi_2}{4\pi} [(x_1 - \xi_1) n_2 - x_2 n_1], \\ F(t) &= \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - t^2 \sin^2 \theta}}, t = 2b/(a + b), E(t) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - t^2 \sin^2 \theta} \, d\theta, \\ F(t) &= \sum_{i=0}^4 c_i (1 - t)^i + \sum_{i=0}^4 d_i (1 - t)^i \ln \frac{1}{1 - t}, \\ E(t) &= 1 + \sum_{i=1}^4 c_i (1 - t)^i + \sum_{i=1}^4 d_i (1 - t)^i \ln \frac{1}{1 - t}, \end{split}$$

*c*_{*i*}, *d*_{*i*} взяты из таблиц [12].

Если расстояние от точки x до точки ξ меньше 0,5 r_h , то данная функция вычисляется по формуле: $G(x,\xi) = ((x_1 - \xi_1)n_2 - (x_2 - \xi_2)n_1) / (2\pi r_h^2)$. В случае $x = \xi$ функция $G(x,\xi) = 0$.

Вычислительный алгоритм строится следующим образом. После задания точек расположения присоединенных вихрей и контрольных точек формируется двумерный массив $G^{pq} =$ $= G(x^p, \xi^k); p = 1, 2, K, N; q = 1, 2, K, N. Запоми$ наются начальные коэффициенты при первойнеизвестной циркуляции вихря, лежащей на $острой кромке <math>A: G(x^p, \xi^1) = P(x^p), p = \overline{1,N}$. Нумерация вихрей ведется именно с этой точки. Далее начинается итерационная процедура.

1. Формируется одномерный массив свободных членов:

$$v^{p} = -n_{1}v_{\infty} - \sum_{q=1}^{N} G(x^{p}, \xi^{q}), \ p = 1, 2, K, N.$$

2. Изменяются начальные коэффициенты:

$$G(x^{p},\xi^{1})=P(x^{p})+\sum_{k=1}^{N_{s}}G(x^{p},\zeta^{k}), \quad p=\overline{1,N}.$$

На первой итерации $N_s = 0$ и коэффициенты $G(x^p, 1)$ не изменяются.

 Решается относительно неизвестных Γ(ξ⁴) система линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{q=1}^{N} \Gamma(\xi^{q}) G(x^{p}, \xi^{q}) = v(x^{p}), p = 1, 2, 3, K, N.$$

Запоминается циркуляция вихревого кольца, лежащего на острой кромке: $\gamma = \Gamma^1$.

4. Строится свободная поверхность тока, начиная с острой кромки *A*.

С использованием формулы (1) при $\vec{n} = \{1, 0\}$ вычисляется составляющая скорости v_{x} $\vec{n} = \{1, 0\}$ — составляющая скорости v_{v} . при Последующая точка (x', y') определяется из предыдущей (x,y) с использованием формул: $x' = x + \Delta t v_x / \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$, $y' = y + \Delta t v_y / \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$, rge Δt шаг, который выбирается достаточно малым. Свободная поверхность тока будет состоять из свободных вихревых колец, удаленных друг от друга на расстояние шага дискретности $r_{\rm b}$. Т. е. в процессе вычислений на каждом этапе проверяется расстояние до предыдущего свободного вихревого кольца. Как только в некоторой точке это расстояние становится равным с точностью до малой погрешности шагу дискретности, в эту точку помещается следующее вихревое кольцо. Построение продолжается до вытяжного сечения. Затем итерационная процедура начинается с пункта 1 и продолжается, пока абсолютная величина разности между старым значением циркуляции у на свободной поверхности тока и новым значением не становится больше заданной точности ε.

Траектории пылевых частиц строились с использованием дифференциального уравнения ее динамики:

$$\frac{\pi d_e^3}{6} \rho_p \frac{dv_p}{dt} = \frac{\pi d_e^3}{6} \rho_p g - \psi \chi S_m \rho_a \frac{|v_p - v_a| \cdot (v_p - v_a)}{2}, \qquad (2)$$

где d_e — эквивалентный диаметр частицы; ρ_p плотность частицы; v_p — скорость частицы; v_a — скорость воздуха; ρ_a — плотность воздуха; g— ускорение свободного падения; S_m — площадь миделевого сечения частицы, $S_m = \pi d_e^2/4$; χ — коэффициент ее динамической формы; ψ — коэффициент сопротивления воздуха, вычисляемый по формулам Стокса, Клячко, Адамова:

$$\psi = \begin{cases} 24 / \text{Re, если Re <1,} \\ 24 \left(1 + 1 / 6 \cdot \text{Re}^{2/3}\right) / \text{Re, если } 1 \le \text{Re <10^3,} \\ 24 / \text{Re} \cdot \left(1 + 0,065 \,\text{Re}^{2/3}\right)^{1.5}, \text{ если Re } \ge 10^3, \end{cases}$$
(3)

где Re = $\frac{\rho_a |v_p - v_a| d_e}{\mu}$, μ — коэффициент динамической вязкости воздуха.

Разделив уравнение (2) на $\frac{\pi d_e^3}{6} \rho_p$, получим $\frac{dv_p}{dt} = g - \frac{3\psi \chi \rho_a}{4 d_e \rho_p} |v_p - v_a| \cdot (v_p - v_a).$

Это уравнение преобразуем к системе обыкновенных дифференциальных уравнений следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dv_{px}}{dt} = -\frac{3\psi\rho_a \chi}{4d_e \rho_p} |v_{px} - v_{ax}| (v_{px} - v_{ax}), \\ \frac{dx}{dt} = v_{px}, \\ \frac{dv_{pr}}{dt} = -g - \frac{3\psi\rho_a \chi}{4d_e \rho_p} |v_{pr} - v_{ar}| (v_{pr} - v_{ar}), \\ \frac{dy}{dt} = v_{pr}. \end{cases}$$

$$\tag{4}$$

Система (3) решается методом Рунге – Кутта четвертого порядка точности.___

Задаем число Стокса
$$St = \frac{ta_{\infty}}{2R}$$
, где R — радиус

трубы;
$$\tau = \frac{\rho_p d_e^2}{18\mu}$$
. Тогда
St = $\frac{\rho_p d_e^2 u_{\infty}}{36\mu R} \Rightarrow \frac{\rho_p d_e^2}{\mu} = \frac{36 \cdot \text{St} \cdot R}{u_{\infty}}$.

Обозначим $\psi_{\text{St}} = 24/\text{Re}.$

Тогда выражение (2) преобразуется к виду: $\psi = \psi_{st} \cdot \overline{\psi},$

$$\overline{\Psi} = \begin{cases} 1, \text{ если Re < 1,} \\ \left(1 + 1/6 \cdot \text{Re}^{2/3}\right), \text{ если } 1 \le \text{Re < 10}^3, \\ \left(1 + 0,065 \,\text{Re}^{2/3}\right)^{1,5} \text{ если Re } \ge 10^3. \end{cases}$$

В этих обозначениях имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{dv_p}{dt} = g - \frac{\overline{\psi}\chi u_{\infty}}{2 \cdot \text{St} \cdot R} (v_p - v_a), \tag{5}$$

которое соответствует системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
\left| \frac{dv_{px}}{dt} &= -\frac{\overline{\psi}\chi u_{\infty}}{2\cdot\operatorname{St}\cdot R} (v_{px} - v_{ax}), \\
\frac{dx}{dt} &= v_{px}, \\
\left| \frac{dv_{py}}{dt} &= -g - \frac{\overline{\psi}\chi u_{\infty}}{2\cdot\operatorname{St}\cdot R} (v_{pr} - v_{ar}), \\
\frac{dy}{dt} &= v_{pr}.
\end{aligned} \tag{6}$$

Уравнения (6) не являются безразмерными, но в них выделен критерий Стокса, в зависимости от которого далее будет произведен ряд вычислительных экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведем некоторые результаты расчета при скорости в отсосе $u_0 = 1$ м/с и скорости набегающего потока $u_{\infty} = 0,6$ м/с. В расчетах были использованы следующие параметры: шаг дискретности $r_h = 0,000625$ м; радиус трубы R = 0,1 м; длина трубы 20R; всасывающее отверстие расположено по середине трубы; шаг построения поверхности тока 0,0000025 м; шаг интегрирования дифференциального уравнения динамики пылевой частицы 0,001-0,005; точность для построения свободной поверхности тока порядка $\varepsilon = 10^{-6}$.

Предельные траектории пылевых частиц с числами St = 0,01 и St = 0,001 практически накладываются друг на друга. Сплошной линией обозначена граница отрыва потока (рис. 2). С увеличением числа Стокса St область аспирации увеличивается. Расчет велся при $u_0 = 0$ м/с.

Начальные условия для построения траекторий пылевых частиц задавали следующим образом: $v_{px} = -u_{\infty}$, $v_{pr} = 0$, x = 30R. Предельную траекторию определяли с использованием метода половинного деления. Задавалось число Стокса, начальное положение пылевой частицы, определялось время релаксации. Начальные скорости полагались равными скорости набегающего потока. В переменную U_l помещалась ордината частицы, улавливаемой патрубком, а в переменную U_p — осаждающейся. В начальном прибли-



Рис. 2. Предельные траектории пылевых частиц при $l/R=0,1,~ar{u}=0,6$

жении полагалось $U_l = R$, $U_p = 40R$. Переменная $S_r = (U_p + U_l)/2$. Начальное положение удаления частицы от оси $r = S_r$. Далее организовывался цикл, который выполнялся до тех пор, пока истинно условие | $U_p - U_l$ | > 0,00000001. Во вложенном цикле строились траектории частиц. При выходе из внутреннего цикла проверялось попадание частицы в патрубок. Если она улавливалась всасывающим отверстием, то переменная $U_l = S_r$, в противном случае $U_p = S_r$.

На рис. З видно, что предельные траектории могут и не заканчиваться на границе раструба. Это объясняется наличием точки разветвления пылевых частиц, что демонстрируется рис. 4, на котором изображены траектории пылевой частицы чуть ниже и чуть выше предельной. Предельные траектории пылевых частиц сжимаются в направлении к оси сим-

Библиографический список

1. *Logachev, I. N.* Local Exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova.* — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p.

2. Шафран, Ю. В. Моделирование индустриальных вентиляционных систем: проблема создания 3D-модели расчетной области / Ю. В. Шафран, А. В. Хоперсков // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1. Математика. Физика. — 2016. — № 2 (33). — С. 52-62.

3. **Хоперсков, А. В.** Численное моделирование вентиляционных течений в промышленных помещениях / *А. В. Хоперсков, Ю. В. Шафран, М. А. Бутенко* // Южно-Сибирский научный вестник. — 2014. — № 2 (6). — С. 98-102.

4. Логачёв, К. И. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого местного вентиляционного отсоса-раструба. Сообщение 1. Разработка математической модели и вычислительного алгоритма / К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачёва // Изв. вузов. Строительство. — 2014. — № 9/10. — С. 56-64.



Рис. 3. Предельные траектории пылевых частиц при l/R = 0.25, $\bar{u} = 0.6$



Рис. 4. Траектории пылевой частицы при St = 0,2, l/R = 0,25, \bar{u} = 0,6

метрии раструба в сравнении с их расположением на рис. 2.

Исследование поведения траекторий пылевых частиц и коэффициента аспирации в зависимости от различных параметров будет продолжено во второй части статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МД-95.2017.8).

5. **Ходаков, И. В.** Численное и экспериментальное исследование отрыва потока на входе во всасывающие каналы с механическими экранами / И. В. Ходаков // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 3. — С. 6-12.

6. **Ходаков, И. В.** Моделирование отрывного течения на входе в многоугольное всасывающее отверстие / И. В. Ходаков // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 2. — С. 11-15.

7. Логачёв, К. И. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации / К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, А. К. Логачёв [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 56-60.

Logachev, K. I. Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above an impermeable plane. Part 1. A mathematical model and algorithm for its computer implementation / K. I. Logachev, O. A. Averkova, A. K. Logachev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. - Vol. 56, \mathbb{N} 6. -P. 679-683. 8. *Логачёв, К. И.* Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 2. Характеристики отрывной области и эффективность улавливания пылевых частиц / *К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, А. К. Логачёв* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 62-66.

Logachev, K. I. Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above an impermeable plane. Part 2. Characteristics of separation region and efficiency of capture of dust particles /K. I. Logachev, O. A. Averkova, A. K. Logachev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, Ne 1. - P. 103-107.

9. *Гильфанов, А. К.* Математические модели аспирации аэрозолей в тонкостенные пробоотборники / *А. К. Гильфанов, Ш. Х. Зарипов.* — Казань : Казан. ун-т, 2012. — 120 с.

 Гильфанов, А. К. Расчет концентраций частиц в задаче аспирации аэрозоля в тонкостенную трубку / А. К. Гильфанов, Ш. Х. Зарипов, Д. В. Маклаков // Известия РАН. Механика жидкости и газа. — 2009. — № 6. — С.89—99.

11. **Варсегова, Е. В.** О форме отрывных зон на входе в щелевой всасывающий патрубок / Е. В. Варсегова, В. Н. Посохин // Изв. Казанского гос. арх.-строит. унта. — 2015. — № 3. — С. 98–102.

12. **Абрамовиц, М.** Справочник по специальным функциям / *М. Абрамовиц, И. Стиган.* — М. : Наука, 1979. — 832 с. ■

Получено 09.12.16 © О. А. Аверкова, К. И. Логачёв, М. С. Грицкевич, А. К. Логачёв, 2017 г.



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

64

Д. т. н. Б. Л. Красный, Т. С. Маринина 🖂

ЗАО «Научно-технический центр «Бакор», Москва, Россия

^{УДК 666.3.017} ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБОРА «КОНСТАНТА Ц-2» ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ

Разработан метод качественной оценки прочности керамических пористых покрытий (мембран). Метод заключается в определении устойчивости покрытий к повреждению царапанием. Установлена удовлетворительная сходимость и воспроизводимость результатов при испытании пористых керамических покрытий разработанным методом.

Ключевые слова: керамическое покрытие, прочность, твердость, истирание.

В настоящее время на обогатительных фабриках горно-металлургической отрасли для обезвоживания концентратов используют дисковые вакуум-фильтры с керамическими фильтрующими элементами.

ЗАО «НТЦ «Бакор» специализируется на разработке и выпуске керамических фильтрующих элементов секторного типа с керамическим пористым фильтрующим покрытием (мембраной) для горно-металлургических производств. Покрытие представляет собой пористый слой керамического материала толщиной до 500 мкм. Основополагающими характеристиками такого покрытия являются прочность его сцепления с керамической подложкой, а также устойчивость к истирающему воздействию отфильтрованного материала (кека). Устойчивость материала керамического покрытия к истирающему воздействию кека должна оставаться на высоком заданном уровне в течение всего срока эксплуатации изделия. Во время работы на дисковых установках фильтрации керамические элементы испытывают нагрузки на растяжение, изгиб, истирание.

В процессе совершенствования керамических фильтрующих элементов проводится работа над повышением прочности мембраны и способами ее оценки. Так, если с измерением прочности материала подложки фильтрующего элемента и его конструкционной прочности не возникает проблем, поскольку для этого существуют общепринятые методики, разработанные на основе стандартов [1], то для определения прочностных показателей мембраны соответствующих методик не предусмотрено.

> ⊠ T. C. Маринина E-mail: marininatanya@yandex.ru

Износостойкость керамической мембраны — характеристика, от которой зависит долговечность покрытия. В условиях воздействия на керамическую мембрану отфильтрованного кека твердость является критерием износостойкости мембраны.

Твердость — сложная характеристика, которая определяет способность материала противостоять механическому повреждению и зависит от упругих свойств материала, хрупкости. Важное значение имеет метод измерения [2]. Выбор метода измерения зависит от различных факторов: твердости материала, размеров образца, толщины слоя, прочность которого нужно замерить, и др. В зависимости от скорости приложения нагрузки методы определения твердости делятся на статические и динамические. По способу приложения нагрузки различают следующие способы измерения твердости [3], основанные:

 на вдавливании жесткого наконечника в испытуемое тело;

 на царапании испытуемого тела набором эталонных образцов различной твердости или жестким наконечником. Твердость, определенная царапанием, характеризует сопротивление разрушению;

- на колебании маятника, опирающегося жестким наконечником на испытуемое тело.

Наряду с вышеперечисленными методами измерения макротвердости широкое распространение получил метод измерения микротвердости [3]. По известной терминологии Б. В. Мота микротвердость — это твердость при микровдавливании [4]. Метод предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, покрытий.

Наиболее информативным и простым является метод царапания испытуемой поверхности нагруженным индентором. Существует несколько разновидностей измерения твердости покрытий методом царапания. Так ГОСТ 2131 [5] предписывает определять микротвердость различных материалов царапанием алмазным наконечником с определением конечного значения твердости по результатам измерения ширины канавки. Метод накладывает определенные ограничения на материалы, а именно: стандарт не распространяется на измерения микротвердости алмаза и его производных и на случаи, когда ширину канавки невозможно измерить из-за неопределенности контура ее границы.

Другой метод определения устойчивости покрытия к повреждению царапанием применяется в лакокрасочной промышленности [6]. Методом царапания испытуемой поверхности также можно оценить адгезию керамической мембраны к керамической подложке. Однако этот метод не дает количественных значений величины прочности покрытия.

Поскольку устойчивость к истиранию пористого керамического покрытия (мембраны) столь малой толщины, как в нашем случае, трудно оценить количественно, было решено использовать методы, основанные на качественной оценке твердости.

Принцип контроля качества покрытия, основанный на прочерчивании покрытия наконечником-индентором под нагрузкой и визуальном определении, разрушилось покрытие или нет, реализован в приборах типа «Константа Ц-1», «Константа Ц-2», «Константа Ц-3».

В модели прибора «Константа Ц-2», используемого в данной работе (рис. 1), применяется индентор со стальным наконечником в виде полусферы диаметром 1 мм, усилие его прижима от 10 г до 2,1 кг. Длина царапины не менее 6 см. Прижимное усилие создают металлические диски массой от 10 до 500 г, нанизываемые на стержень в нагружающей части прибора.



Рис. 1. Прибор для определения устойчивости покрытия к повреждению царапанием «Константа-Ц2»

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ

Для проведения испытаний прибор адаптировали под керамические материалы, а именно: из инструкции к прибору взята сущность метода, а количество образцов и количество испытаний выбраны опытным путем.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-пластины размерами 140×100×10 мм, на которые были нанесены керамические мембраны различных составов по технологии, действующей на предприятии, с последующим обжигом.

Процедура испытания заключается в следующем. Испытуемый образец покрытия помещают на движущийся столик и фиксируют с помощью крепежных приспособлений. Стержень с индентером приводится в равновесие с помощью эксцентрика, расположенного на коромысле. Стержень нагружается испытательными дисками до необходимой массы, затем опускается до контакта с поверхностью мембраны, и включается привод столика. При движении столика индентор, неподвижный в процессе испытаний, оставляет царапину на керамической подложке. Полученная на образце царапина исследуется на стереоскопическом микроскопе на предмет непрерывности. Этапы измерения представлены на рис. 2, а-г.

За результат испытаний принимается масса грузов, при которой на покрытии появляется непрерывная царапина. Результаты испытаний представлены в таблице.

Значительное влияние на прочность керамики, в частности керамического покрытия, оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, количество и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Поры не только уменьшают плошаль поперечного сечения покрытия, но и действуют как концентраторы напряжений [6]. Испытуемые покрытия имеют частично организованную пористую структуру, состоящую из непрерывной стеклофазы, равномерно смачивающей зерна заполнителя, и прерывистой кристаллической фазы. Прочность (твердость) испытуемых покрытий обусловливается в основном прочностью стеклофазы.

За результат испытания принимается среднее арифметическое значение прочности отдельных одноименных образцов из серии [7]. Расхождение результатов испытаний не превышает 7 %.

Наличие расхождений связано с особенностями структуры покрытия. Тем не менее многократно проведенные испытания образцов каждого состава показали допустимую сходимость и воспроизводимость результатов измерений.









Рис. 2. Этапы измерения твердости: *а*, *б* — прибор с установленным в него образцом; *в* — действие индентора; *г* — след от индентора (вид под микроскопом)

Рекомендовано проводить измерения не менее чем на трех одноименных образцах из серии при не менее шести проходов стола для каждого образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом прибор подходит для практической оценки прочности (твердости) керамической мембраны.

В результате проведенных измерений разработана лабораторная методика для оценки прочностных свойств пористых керамических фильтрующих покрытий (мембран).

Разработанная методика рекомендована к применению в качестве локального документа для контроля качества серийных изделий и для определения прочностных характеристик пористых керамических фильтрующих покрытий (мембран) новых составов.

Библиографический список

1. ГОСТ 4071.1-94. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. — М. : Изд-во стандартов, 1995.

2. Бикбаева, З. Г. Микротвердость керамических материалов : методические задания к выполнению лабораторных работ по курсу «Методы и оборудование для диагностики структуры и свойств наноматериалов / З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, А. А. Панина. — Томск : Изд-во ТПУ, 2011. — 23 с.

3. *Григорович, В. К.* Твердость и микротвердость металлов / *В. К. Григорович.* — М. : Наука, 1976. — 230 с.

4. Актуальные вопросы физики микровдавливания / под ред. Ю. С. Боярской. — Кишинев : Штиинца, 1989. — 195 с.

Результаты определения прочности (твердости) на приборе «Константа Ц-2»

-						
Состав	Прочность мембранного	Открытая пористость				
ооразца	покрытия, т	мемораны, 70				
1	90	48,3				
2	150	38,4				
3	100	41,3				
4	190	38,6				
5	130	39,9				
6	100	42,3				
7	150	36,8				
8	100	39,2				
9	100	39,9				
10	110	40,1				
11	110	42,5				
12	160	37,4				
13	130	38,5				
14	150	38,6				
15	100	37,8				
16	110	38,7				
17	120	38,7				
18	140	38,9				
19	90	48,5				
20	200	35,8				
21	80	48,5				
22	80	49,2				
* Определена в граммах нагружающих колец.						

5. ГОСТ 21318-75. Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками. — М. : Изд-во стандартов, 1976.

6. ИСО 1518-1992. Лаки и краски. Определение стойкости к царапанью.

7. **Матренин, С. В.** Техническая керамика : уч. пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 20 с. ■

Получено 13.12.16 © Б. Л. Красный, Т. С. Маринина, 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 номограми).
- 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 Exel), 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 «Hoвые 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 «Hoвые 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 SpringerNature, 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 adpecy 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, adress 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 Exel diagrams), introdused 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 «Refrctories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The artcle 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 статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 669.531.5:66.043.1

Fault-free designing of the improved resistance linings for the large-diameter Waelz kilns

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2017. — No4. — P. 3–6.

The reasons of the large skull building up are investigated in the article. A number of the high-temperature magnesia refractories were studied, least saturated with the smelting components, which had the highest service temperature and the best abrasion-resistance. It was established that the fused periclase-chromite refractories high in Cr₂O₃ (PKhPP) had the strongest resistance against the smelting components. The range of the application of the PKhPP refractories was chosen and the combination of the PKhPP and PKhS refractory sections were defined. The heat conductivity of the PKhPP and PKhS refractories was investigated. The tests showed the absence of the build-ups in the reaction zone, also they showed the lining resistance increasing by a factor of 1,6-1,8 at the Waelz kilns of the Ust-Kamenogorsk Zinc-Lead Works and of the Leninogorsk Poly-metallic Works. Ill. 3. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: periclase-chromite, fused refractory, refractory saturating, thermal stability, high temperature paste, skull, corrosion, erosion.

UDC 666.362:666.762.2.043.2

Insulating refractorybricks from the water treatment sludge and rice husk ash

Ewais E. M. M., Elsaadany R. M., Ahmed A. A., Shalaby N. H., Al-Anadouli B. E. H. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 7–16.

Insulating refractory bricks with different densities have been successfully produced from firing of sludge of water treatment produced from water treatment plant at El-Kureimat power station (Giza, Egypt) and rice husk ash mixtures. Different batches from the sludge of water treatment SWT) with varying amounts of rice husk ash (RHA) were well-mixed, formed, dried and finallyfired at different temperatures ranging (800-1200 °C). The filter pressed sludge was dried and fired at the same temperature range. The physico-mechanical properties of the fired specimens of sludge-rice husk ash batches and the filtered press sludge were investigated and evaluated. The results showed that the sludge of water treatment plant can be used successfully to produce high quality insulating refractory bricks for various thermal insulating applications. Ill. 17. Ref. 43. Tab. 2.

Key words: sludge of water treatment (SWT), sludge disposal, rice husk ash (RHA), firing, densification parameters, mechanical properties.

UDC 666.762.32:[621.746.329:66.043.1 New way of the periclase-carbonaceous refractories formation

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Chevychelov A. V., Valuev A. G., Pomortsev S. A. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 17–19.

The pressing methods «on flat» and «on the edge» for the «mini-key» (MK) periclase-carbonaceous refractories

manufacturing are regarded in the article. At the «Ogneupor» Ltd the MK refractory items were produced and then installed edgewise in the JSC MMK steel-teeming ladles' lining. The items showed high strength, the typical vertical cracks and the horizontal joints erosion were absent. Ill. 5. Ref. 15. Tab. 1.

Key words: periclase-carbonaceous refractories, pressing method, MK refractory items.

UDC 666.762.8:66.02

The state-of-art technologies for the fiberreinforced composition materials with the ceramic refractory matrix

Garshin A. P., Kulik V. I., Matveev S. A., Nilov A. S. // New Refractories. - 2017. - No 4. - P. 20–35.

The review is given and the contemporary state and development trends are analyzed for the state-of-art manufacturing technologies of the ceramic-matrix compositions (CMC) based on solid, liquid and gasvapor-phase processes. Each of the basic technological methods was considered in order to find their variants and modifications for their practical implementation, their features, merits and shortcomings were revealed. It was shown that the application of various basic technological methods and of their modifications allows to obtain manifold CMCs with different compositions, structures and properties. The prospects for the improvement of the CMC's manufacturing technologies and of CMC's performance characteristics through the microwave technology application were analyzed. Ill. 7. Ref. 41. Tab. 3.

Key words: ceramic-matrix composites, reinforcing fiber, solid, liquid and gas-vapor-phase CMC's manufacturing methods, slurry technology, pyrolysis of the organometallic polymers, liquid-phase and solid-phase silicon impregnation, sol-gel process, CMC's pre-ceramic precursor, isothermal and thermal-gradient processes, microwave technology.

UDC 666.762.1.017:620.181.428.4

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 10. The firing temperature influence on the materials obtained on base of the highalumina HCBS with the combined composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Gorokhovskii A. M., Ostryakov L. V. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 37–43.

The investigation was carried out for the influence of the firing temperature on the properties of the materials obtained on base of the complex highly concentrated ceramic bonding suspension (HCBS) containing various amounts of Al_2O_3 and SiO_2 . Three characteristic isothermal temperature intervals were defined for the materials of all compositions: the preferred sintering or shrinkage (900–1200 °C); the preferred mullitization followed by the growth (1200–1400 °C) and the sintering of the mullitized material (1400–1600 °C). The comparative analysis is given for the sintering and mullitization of the materials

in the course of non-isothermal heating and isothermal firing. It was established that the considerable sintering and mullitization is beginning to be observed just in the heating up to the desired temperature. Ill. 6. Ref. 9. **Key words:** bauxite, bauxite-corundum, reactive alumina, HCBS, quartz glass, sintering, shrinkage, mullitization, growth, non-isothermal heating.

UDC 621.3.049.77, 621.793.3 The investigation of the hafnium carbide formation on the carbon-carbon composite material in the HfCl₄-CH₄-Ar system

Eremin S. A., Anikin V. N., Sinitsyn D. Yu., Gus'kov V. N., Yudin A. G. // New Refractories. - 2017. - No 4. - P. 44–49.

The first stage of the technique refinement for the thin hafnium carbide coatings formation on the carbon-carbon composition material (CCCM) is presented in the article, the synthesizing temperature being comparatively low to reduce the thermal stress arising in the surface. The hafnium carbide coatings formation on the CCCM surface was investigated in the HfCl₄–CH₄–Ar system at 1050 °C and atmospheric pressure. The rate of the chloride hafnium (IV) sublimation was studied for different gas consumption values. The hafnium carbide particle size distribution histograms were built and as a result the polydisperse particle distribution over the CCCM surface with two maximums of average diameters 5,4 micrometers and 295 nanometers were established. Ill. 9. Ref. 11. Tab. 3.

Key words: hafnium carbide, chloride hafnium (IV), chemical deposition out of gaseous phase, carbon-carbon composite material.

UDC 666.762.2:666.1.055

Radio-transparent heat-resistant coating on base of inorganic binder

Stepanov P. A., Antonov V. V., Atroshchenko I. G., Nikulina O. V., Stroeva O. A., Borodai F. Ya., Nepovinnykh L. K. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 50–52.

The inorganic moisture-protective coating with elevated thermal stability and good physical and mechanical properties was developed at the A. G. Romashin's JSC «Obninsk Research and Development Enterprise «Tekhmologia» on base of the quartz slurry with the alumina-chrome-phosphate binder. The coating technology was perfected using the composite materials samples and articles. The coating heat resistance was investigated, it was shown that the coating was thermally stable at the temperature over 1200 °C. Through the example of coated samples and experimental models the considerable decreasing of porosity and moisture absorption of the composite material was achieved, the dielectric properties being retaining. Ill. 1. Ref. 5. Tab. 2. **Key words:** paint and lacquer coating, composite material, inorganic coating, slurry.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

The stress state transformation in the nitride ceramics surface layer when changing the TiC coating thickness. Application of the combined loading

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // New Refractories.- 2017. — No 4. — P. 53–59.

The numerical calculation allowed to determine the favorable effect of the titanium carbide coating thickness on the stress state transformation of the Si_3N_4 -TiC-Y₂O₃ ceramics surface layer. It was established that the TiC coatings thickness increasing leads to the decreasing of the σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} and σ_i values in the surface layer of the main structural elements. Ill. 5. Ref. 26. Tab. 1.

Key words: nitride ceramics, coating, structure stress heterogeneity, combined load, surface layer.

UDC 533.6:628.5

Aerosol aspiration into the thin-wall suction bell mouth in case of incident flow. Part I. The mathematical model and the computing algorithm development

Averkova O. A., Logachev K. I., Gritskevich M. S., Logachev A. K. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 60–64.

The iterative procedure was developed to build the free flow surfaces and to define the field of velocities near the circular suction inlet with the bell mouth. The number of the extreme trajectories was built for the dust particles, and the aspiration coefficient dependences on both the bell length and its tilt were defined. Ill. 4. Ref. 12.

Key words: local ventilation suction bell mouth, separated flotation, discrete vortex method, aspiration coefficient.

UDC 666.3.017

The using of «Konstanta Ts-2» device for the qualitative determination of the ceramic porous coatings' strength

Krasnii B. L., Marinina T. S. // New Refractories. — 2017. — No 4. — P. 65–67.

The method of the qualitative determination of the ceramic porous coating (membranes) was developed in the article. The method consists in the evaluation of the stability against scratching damage. The acceptable convergence and reproducibility of the results was achieved in the course of the porous ceramic coating testing by means of the developed method. Ill. 2. Ref. 7. Tab. 1.

Key words: ceramic coating, strength, hardness, weariness.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

