

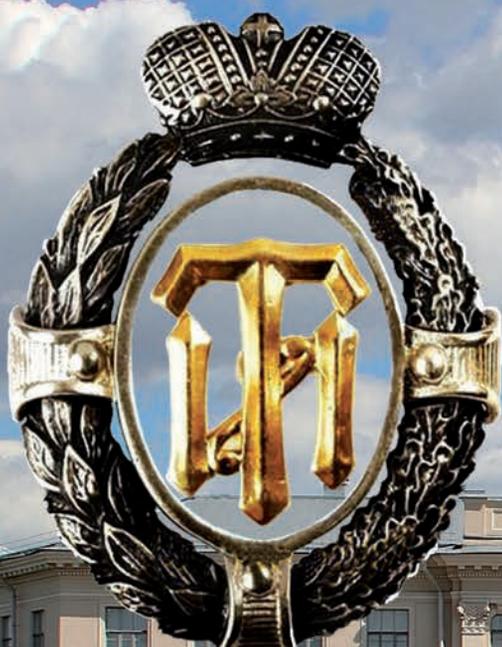


НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

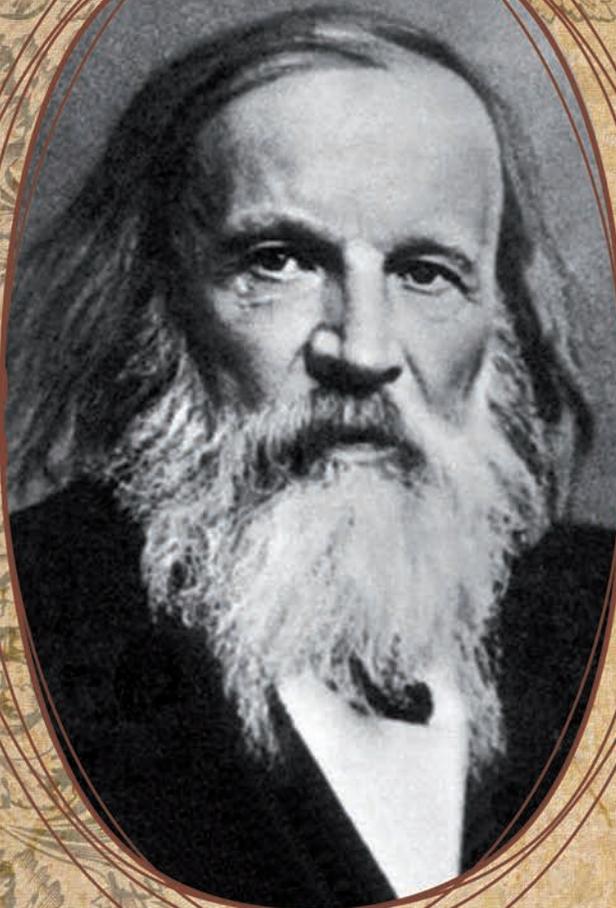
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



190 лет
СПБГТИ (ТУ)

10

ОКТАБРЬ 2018



*Технологический институт
был свидетелем моих первых
научных трудов и уже поэтому одному
навсегда останется мне дорогим,
а так как он дал России сонм техников,
двигающих русскую промышленность вперед,
то и с этой стороны дорог мне как русскому.*

Д. И. Менделеев

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 31.10.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,00.
Заказ

190 лет СПбГТИ (ТУ)

Поздравление ректора СПбГТИ (ТУ) **А. П. Шевчика**...3

Козлов В. В., Шевчик А. П., Суворов С. А., Арбузова Н. В., Кузнецов Д. В. Моделирование фазового состава огнеупорных и шлаковых систем, оптимизация шлакового режима и стабилизация шлаков внепечной обработки стали.....4

Овсиенко А. И., Румянцев В. И., Орданьян С. С. Керамика на основе реакционно-спеченного карбида бора...9

Несмелов Д. Д., Шабалкин И. Д., Лысенков А. С., Орданьян С. С. Физико-механические свойства горяче-прессованных материалов в системе $ZrB_2-TaC-SiC$...16

Перевислов С. Н., Томкович М. В., Лысенков А. С. Жидкофазное спекание карбида кремния с разными активирующими добавками.....24

Несмелов Д. Д., Лысенков А. С., Данилович Д. П., Коцарь Т. В., Орданьян С. С. Совместный синтез гетерофазных порошков в системе CaB_6-TiB_231

Перевислов С. Н., Томкович М. В., Лысенков А. С., Фролова М. Г. Методы получения и свойства армированных конструктивных материалов.....37

Воронков М. Е., Брыков А. С., Некрасова О. К., Павлов С. С. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих.....49

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шустров Н. Н., Пузач В. Г., Безенков С. А. Опыт применения хромоксидных материалов в электрических стекловаренных печах.....54

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Кашчеев И. Д., Земляной К. Г., Хафизова А. Р., Кузнецов Д. В. Изучение возможности получения низкоцементных магнезиальных бетонов.....58

Зубашченко Р. В. Термостойкость высокоглиноземистых волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий на основе стекловолокон систем $Al_2O_3-SiO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$62

Бажин П. М., Столин А. М., Михеев М. В., Ковалев И. Д. Синтез порошкового материала на основе $MoSi_2$ в условиях воздействия давления со сдвигом.....65

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 1..68

ЭКОЛОГИЯ

Грицкевич М. С., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Численное исследование пылевоздушного течения вблизи круглого отсоса, экранированного кольцевой закрученной струей. Часть 2. Динамика пылевых частиц..74

Abstracts.....79

190th anniversary of SPbSTI

Congratulation of the St. Petersburg Polytechnic University's Rector **A. P. Shevchik**.....3

Kozlov V. V., Shevchik A. P., Suvorov S. A., Arbuzova N. V., Kuznetsov D. V. Modeling of the refractory's and slag's phase composition, the slag adjustment optimization and the ladle refining slag's stabilization.....4

Ovsienko A. I., Rumyantsev V. I., Ordanian S. S. Ceramics based on reactively sintered boron carbide.....9

Nesmelov D. D., Shabalkin I. D., Lysenkov A. S., Ordanian S. S. Physical and mechanical properties of the hot-pressed $ZrB_2-TaC-SiC$ materials.....16

Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S. Silicon carbide liquid-phase sintering with various activating agents.....24

Nesmelov D. D., Lysenkov A. S., Danilovich D. P., Kotsar' T. V., Ordanian S. S. Collective synthesis of the CaB_6-TiB_2 heterogeneous powders.....31

Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S., Frolova M. G. The preparation methods and the properties of the reinforced engineering materials.....37

Voronkov M. E., Brykov A. S., Nekrasova O. K., Pavlov S. S. The pyrocatechin's effect on the cement-free colloidal silica bonding refractory concrete mix properties.....49

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Shustrov N. N., Puzach V. G., Bezenkov S. A. The experience of the chrome-oxide refractory materials application in the electric glass-melting furnaces.....54

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Khafisova A. R., Kuznetsov D. V. The feasibility study of the low-cement magnesia concretes production.....58

Zubashchenko R. V. The high-alumina filament-reinforced heat-insulating materials on base of the $Al_2O_3-SiO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ glass fiber.....62

Bazhin P. M., Stolín A. M., Mikheev M. V., Kovalev I. D. The synthesis of the $MoSi_2$ material under the influence of the shift pressure.....65

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. The designing of the ceramic-bladed end milling cutter with regard to their strain-stress behavior for the innovation engineering processes. Part 1.....68

ECOLOGY

Gritskevich M. S., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. Numerical study of the dust-air current around the spherical suction unit screened by the circular swirling jet. Part 2. The dust particle dynamics.....74

Abstracts.....79

**Уважаемые читатели и авторы
журнала «Новые огнеупоры»,
коллеги, друзья!**

28 ноября 2018 г. исполняется 190 лет со дня основания **Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).**

Уже почти два века профессора и преподаватели, все сотрудники института, основанного как практический технологический институт, достойно выполняют свою миссию — подготовку инженерных и научных кадров для отечественной промышленности. Золотыми буквами вписаны не только в историю Санкт-Петербургского технологического института, но и в историю мировой и отечественной науки и технологии имена Д. И. Менделеева, Д. К. Чернова, Б. Л. Розинга.

В 2018 г. Технологический институт отмечает еще одну знаменательную дату — 120 лет со дня создания в институте кафедры силикатной технологии. Этот акт положил начало систематической целенаправленной подготовки специалистов-силикатчиков в России, а по некоторым данным, и в Европе.

С самого начала своей деятельности кафедра силикатной технологии Технологического института сосредоточила внимание на изучении отечественной сырьевой базы огнеупорной промышленности и подготовке специалистов для бурно развивавшегося производства огнеупоров.

И в настоящее время профессора, преподаватели, аспиранты, магистранты, студенты кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) вносят свой вклад в создание и изучение свойств новых современных высокотемпературных материалов, предназначенных для использования в экстремальных условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, механических нагрузок, термомеханических ударов. Предлагаемая вниманию читателей журнала тематическая подборка статей дает наглядное представление о проблемах, над которыми работают ученые института.

Желаю читателям и авторам журнала «Новые огнеупоры», среди которых немало тех, кто получил профессиональную подготовку и научную закалку в Санкт-Петербургском технологическом институте, крепкого здоровья, новых профессиональных достижений, счастья и благополучия!

Ректор СПбГТИ (ТУ)

А. П. Шевчик





К. т. н. В. В. Козлов¹ (✉), д. т. н. А. П. Шевчик¹, д. т. н. С. А. Суворов¹,
к. т. н. Н. В. Арбузова¹, к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.762.32.017:620.197

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНЫХ И ШЛАКОВЫХ СИСТЕМ, ОПТИМИЗАЦИЯ ШЛАКОВОГО РЕЖИМА И СТАБИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Предложена методика моделирования фазообразования в рамках многокомпонентной оксидной системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$, которая может быть применена для прогнозирования равновесного фазового состава огнеупорных систем и систем типа шлак – огнеупор для модификации химического состава металлургических шлаков, повышения ресурса футеровки металлургических агрегатов, а также для целенаправленного придания им свойств минеральных вяжущих веществ.

Ключевые слова: ковш, печь-ковш, шлаковая коррозия, внепечная обработка стали.

ВВЕДЕНИЕ

Шлаковая коррозия — одна из основных причин вывода из эксплуатации агрегатов внепечной обработки стали для проведения холодного ремонта футеровки, так как зона шлакового пояса подвергается максимальному химическому воздействию агрессивных расплавов. В настоящее время разработаны различные варианты футерования сталеразливочных ковшей формованными и неформованными огнеупорными материалами (в том числе комбинированные футеровки), но рабочий слой шлакового пояса чаще всего изготавливают из высококачественного периклазоуглеродистого огнеупора на основе плавного периклаза высокой степени чистоты и низкозольного крупнокристаллического графита.

Высококачественные периклазоуглеродистые огнеупоры с содержанием углерода от 6 до 12 мас. % обладают максимальной коррозионной стойкостью по отношению к рафинировочным

шлакам внепечной обработки стали и обеспечивают наиболее равномерный износ зоны шлакового пояса и зоны металла футеровки.

При кристаллизации рафинировочных шлаков, проникающих в поры и щели футеровки, выделяется фаза двухкальциевого силиката (C_2S) [1], которая обладает развитым полиморфизмом, и существует в зависимости от условий в виде α -, β - и γ -форм. Формирование фазы C_2S может представлять собой серьезную проблему и приводить к ускоренному износу огнеупоров шлакового пояса. Двухкальциевый силикат кристаллизуется при охлаждении шлакового расплава, проникшего в щели, трещины и другие дефекты футеровки, и вызывает сколы, растрескивание и отслаивание огнеупоров, так как при температуре ниже 820°C происходит полиморфное превращение C_2S , сопровождающееся повышением объема на 12 %. Таким образом, неритмичная работа металлургического агрегата, значительное охлаждение между плавками приводит к существенному снижению ресурса огнеупорной футеровки.

Полиморфные превращения C_2S вызывают эффект «силикатного распада» шлака при его охлаждении, который проявляется как дефрагментация, рассыпание и пылеобразование за-



В. В. Козлов
E-mail: chemic@yandex.ru

твердевшего шлака [2]. Образование шлаковой пыли негативно сказывается на экологической обстановке в сталеплавильном цеху и в районах, прилегающих к местам складирования шлаковых отходов. Существуют различные методы стабилизации рафинировочных шлаков [1]. Одним из них является модификация химического состава с целью смещения его в область, где минимизируется кристаллизация двухкальциевого силиката.

Ресурс футеровки сталеплавильных агрегатов в значительной степени определяется агрессивностью шлаковых расплавов, которая по отношению к футеровке определяется химическим составом и температурой шлака. Агрессивность максимальна, если шлаковый расплав находится в области первичной кристаллизации какого-либо легкоплавкого соединения. Для ее снижения по отношению к периклазоуглеродистому огнеупору его химический состав модифицируют в область первичной кристаллизации MgO, насыщая расплав оксидом магния, используя различные магниезиальные шлакообразующие добавки [3], дозировка применения которых основывается на накопленном производственном опыте.

Динамика перехода огнеупорной фазы в шлаковый расплав в общем виде q описывается следующим уравнением:

$$q = \frac{D}{d} (C_{\infty} - C_{MgO}), \quad (1)$$

где C_{∞} — концентрация, соответствующая насыщению шлакового расплава оксидом магния; C_{MgO} — концентрация MgO в шлаковом расплаве; Δ_{MgO} — степень ненасыщенности шлака по MgO (движущая сила процесса шлаковой коррозии), $\Delta_{MgO} = C_{\infty} - C_{MgO}$; d — толщина диффузионного слоя на поверхности раздела шлак – огнеупор; D — эффективный коэффициент диффузии огнеупорной фазы (MgO) в шлаковый расплав.

На рис. 1 схематично показан разрез поверхности ликвидуса для шлакового расплава, находящегося в области первичной кристаллизации MgO. Движущая сила процесса шлаковой коррозии Δ_{MgO} определяется степенью перегрева расплава ΔT (разница между температурой ликвидуса и температурой шлака) и концентрацией MgO.

Повышение концентрации MgO в расплаве приводит к снижению движущей силы шлаковой коррозии и уменьшению степени перегрева расплава. Но следует учитывать, что при переходе содержания MgO выше предела растворимости при температуре ведения металлургического процесса существует риск формирования гетерогенного шлака с высокой вязкостью и недостаточной рафинирующей способностью. В качестве критерия оптимизации при модификации химического состава шлака предлагается использовать ΔT — степень его перегрева.

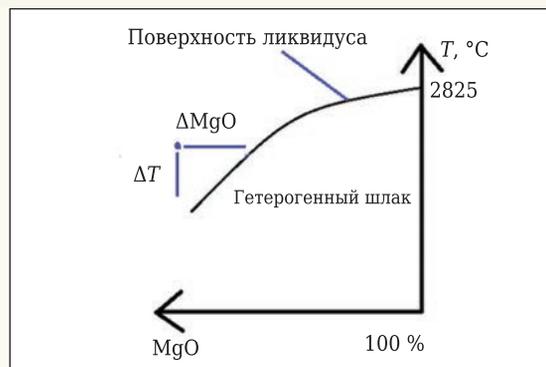


Рис. 1. Поверхность ликвидуса и движущая сила шлаковой коррозии

Актуальной является задача разработки теоретических основ и математического аппарата для целенаправленной модификации химического состава шлаков (оптимизации шлакового режима) агрегатов внепечной обработки стали для снижения интенсивности шлаковой коррозии огнеупоров, минимизации эффекта «силикатного распада» шлаков с целью повышения ресурса футеровки, снижения расхода огнеупоров на 1 т стали и улучшения экологической обстановки в сталеплавильном цехе.

Также в футеровке сталеразливочных и промежуточных ковшей, продувочных фурм, турбостопов, желобов доменных печей и других металлургических агрегатов широко применяют неформованные огнеупорные материалы и огнеупорные бетоны. Формирование фазового состава и структуры монолитного огнеупорного материала происходит, как правило, по месту применения в конструкциях при температуре проведения металлургических процессов. Связующая система или матричная часть для многих типов современных низкоцементных огнеупорных бетонов содержит в разных соотношениях высокоглиноземистый цемент, микрокремнезем, тонкодисперсный кальцинированный глинозем (реактивный глинозем) и различные функциональные добавки. Существенное влияние на степень спекания, огнеупорность, температуру начала деформации под нагрузкой и шлакоустойчивость монолитного огнеупорного материала оказывают фазы, образующиеся при взаимодействии между тонкодисперсными и примесными компонентами бетона.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРОВ И ШЛАКОВ В РАМКАХ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO–Fe₂O₃

Высокотемпературное фазообразование в огнеупорных системах (в том числе в огнеупорных бетонах с вяжущей системой на основе высокоглиноземистого цемента, микрокремнезема и реактивного глинозема), а также металлургии

ческих шлаках и системах шлак – огнеупор во многих случаях с достаточной точностью описывается с помощью шестикомпонентной химической системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$. Данная система представляет значительный интерес с точки зрения изучения свойств многих формованных и неформованных огнеупоров и металлургических шлаков.

При равновесной кристаллизации n -компонентного расплава выделяется n твердых фаз, при этом вся многокомпонентная система в субсолидусном строении делится на некоторое количество политопов — ансамблей из n взаимно сосуществующих фаз. Каждая точка произвольно заданного химического состава в рамках n -компонентной системы находится в области одного из существующих политопов или на их границах. Таким образом, существует однозначное соотношение между химическим составом и равновесным субсолидусным фазовым составом для каждого политопов n -компонентной системы, и это соотношение описывается с помощью системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} C_1^{(1)} \cdot x^{(1)} + C_1^{(2)} \cdot x^{(2)} + \dots + C_1^{(n)} \cdot x^{(n)} = Y_1; \\ C_2^{(1)} \cdot x^{(1)} + C_2^{(2)} \cdot x^{(2)} + \dots + C_2^{(n)} \cdot x^{(n)} = Y_2; \\ C_n^{(1)} \cdot x^{(1)} + C_n^{(2)} \cdot x^{(2)} + \dots + C_n^{(n)} \cdot x^{(n)} = Y_n, \end{cases} \quad (2)$$

где C_j^i — содержание j -го компонента в i -й фазе; x^i — концентрация i -й фазы; Y_1, \dots, Y_n — заданный химический состав (в виде оксидов) в рамках n -компонентной системы.

Система линейных уравнений (2) решается для каждого политопов n -компонентной химической системы, но только для одного политопов все корни x^1, \dots, x^n (искомые концентрации сосуществующих фаз) неотрицательны и решение имеет физический смысл. Решение задачи определения равновесного фазового состава на основании заданного химического состава в рамках n -компонентной системы заключается в нахождении этого политопов (ансамбля взаимно сосуществующих фаз) и корней системы линейных уравнений (2) для него. Для составления и практического применения системы уравнений (2) необходимо обладать полной и исчерпывающей информацией обо всех ансамблях взаимно сосуществующих фаз (субсолидусном строении) многокомпонентной химической системы. В монографии [4] приведено полное описание субсолидусного строения шестикомпонентной оксидной системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$. Данная система содержит 42 фазы (в том числе 14 трехкомпонентных, 22 двухкомпонентных), которые составляют 132 ансамбля взаимно сосуществующих фаз (политопов).

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУСА ШЛАКОВЫХ СИСТЕМ

Температуру ликвидуса $T_{\text{лик}}$ можно приблизительно определить с помощью формулы Шредера

– Ле-Шателье, рассматривая шлаковый расплав с точки зрения модели идеального раствора:

$$T_{\text{лик}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}} \cdot T_{\text{пл}}}{(\Delta H - \ln(x) \cdot R \cdot T_{\text{пл}})}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — тепловой эффект плавления твердой фазы, Дж/моль; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления твердой фазы, К; x — мольная доля фазы; R — универсальная газовая постоянная, $R \approx 8,314$ Дж/(моль·К).

После определения равновесного фазового состава шлака на основе заданного химического состава в рамках системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ производится расчет $T_{\text{лик}}$ для каждой фазы, входящей в состав найденного политопов, при условии, что фаза плавится конгруэнтно. $T_{\text{лик}}$ принимается как максимальная из рассчитанных для каждой из фаз политопов, а химический состав шлака находится в области первичной кристаллизации фазы с максимальным расчетным значением $T_{\text{лик}}$.

С более высокой точностью $T_{\text{лик}}$ многокомпонентной шлаковой системы может быть определена с помощью выражений:

$$\ln(\alpha_{\text{ф}}) = -\Delta H_{\text{пл}} \cdot R^{-1} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{лик}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right), \quad (4)$$

$$T_{\text{лик}} = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{\ln(\alpha_{\text{ф}}) \cdot R}{\Delta H_{\text{пл}}}}, \quad (5)$$

где $\alpha_{\text{ф}}$ — активность фазы.

Активность фаз, входящих в состав шлаковой системы, может быть определена с помощью модели полимерного — ионного — шлакового расплава [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментального исследования фазового состава матричной части огнеупорного бетона приготовлены образцы на основе высокоглиноземистого цемента, реактивного глинозема, микрокремнезема и тонкомолотой алюмомагниевого шпинели. Химический состав реактивного глинозема приведен в табл. 1. Химический состав высокоглиноземистого цемента марки СЕМБОР-73, мас. %: Al_2O_3 не менее 73,0, Fe_2O_3 не более 0,5, SiO_2 не более 0,8, CaO не менее 22,0 [6]. Химический состав микрокремнезема марки Elcem MS-968, мас. %: SiO_2 96,5, Al_2O_3 0,7, Fe_2O_3 0,3, CaO 0,4, MgO 0,5, Na_2O 0,3, K_2O 0,85, C 0,8, SO_3 0,5 [7]. Химический состав алюмомагниевого шпинели марки AR-78, мас. %: Al_2O_3 74,0, MgO 22,5, CaO 0,2, SiO_2 0,1, Na_2O 0,1, Fe_2O_3 0,2 [8]. Компонентный и химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 2 и 3. Перед исследованием методом РФА образцы подвергались двукратному обжигу при 1300 °С.

Фазовый состав образцов А, В и С исследовали методом РФА на установке Rigaku SmartLab 3

Таблица 1. Состав реактивного глинозема ГРТ [6]

Показатели	ТУ 14-194-215-97	Типичные показатели
Состав, мас. %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	99,30	99,60
Na ₂ O, не более	0,35	0,19
Fe ₂ O ₃ , не более	0,13	0,06
SiO ₂ , не более	0,08	0,02
Зерновой состав, мкм:		
D ₅₀	2,5	1,44
D ₉₀	4,0–7,5	6,71

* D₅₀ — 50 % частиц имеют размер менее указанного; D₉₀ — 90 % частиц имеют размер менее указанного.

(рис. 2). Расчетный фазовый состав образцов, полученный в результате моделирования фазового равновесия в рамках многокомпонентной системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO–Fe₂O₃ на основе предложенных принципов, приведен в табл. 4.

Результаты экспериментального исследования фазового состава образцов А, В и С методом РФА (см. рис. 2) подтверждают данные, полученные в результате моделирования фазового состава на основе предложенных принципов (см. табл. 4). При высокотемпературной обработке (1300 °С) составов матричной части огнеупорного бетона на основе высокоглиноземистого цемента, реактивного глинозема, микрокремнезема и тонкомолотой алюмомагниевого шпинели формируются кристаллические фазы: муллит, анортит, корунд, алюмомагниевого шпинель. При повышении содержания MgO·Al₂O₃ в образце до 33,4 мас. % снижается концентрация в фазовом составе анортита и муллита, повышается концентрация алюмомагниевого шпинели (от 0,6 до 27,3 мас. %) и корунда (от 5,7 до 9,7 мас. %). В фазовом составе образца А (рис. 2, а) концентрация алюмомагниевого шпинели находится в области ниже порога обнаружения методом РФА.

В табл. 5 и 6 приведен пример моделирования фазового состава, области первичной кристаллизации и температуры ликвидуса некоторых рафинировочных шлаков установки печь-ковш.

Наиболее агрессивными из представленных являются шлаки, состав которых находится в области кристаллизации фазы C₂S. При этом чем ниже температура ликвидуса, тем выше агрессивность расплава, т. е. чем больше разница между температурой шлака в металлургическом процессе и температурой лик-

Таблица 2. Компонентный состав образцов А, В и С, мас. %

Компонент	Образец		
	А	В	С
Cembor-73	33,3	26,6	22,2
Elcem MS-968	33,3	26,6	22,2
ГРТ	33,4	26,6	22,2
Шпинель AR-78	0	20,2	33,4

Таблица 3. Химический состав образцов А, В и С, мас. %

Оксид	Образец		
	А	В	С
Al ₂ O ₃	58,8	61,8	63,8
Fe ₂ O ₃	0,3	0,2	0,2
SiO ₂	32,3	25,7	21,5
CaO	8,1	6,5	5,4
MgO	0,3	4,7	7,6

Таблица 4. Расчетный фазовый состав образцов А, В и С, мас. %*

Образец	CAS ₂ (анортит)	A ₃ S ₂ (муллит)	MA (шпинель)	A (корунд)	FA
А	40,3	53,1	0,6	5,7	0,3
В	32,5	42,4	16,7	8,1	0,3
С	27,4	35,3	27,3	9,7	0,3

* С — CaO; М — MgO; А — Al₂O₃; S — SiO₂; F — Fe₂O₃.

видуса (степень перегрева шлака), тем выше его агрессивность по отношению к огнеупорной футеровке. Предлагается использовать степень перегрева шлака как критерий оптимизации при модификации химического состава шлака.

В табл. 7 и 8 приведен пример моделирования фазового состава ряда рафинировочных шлаков.

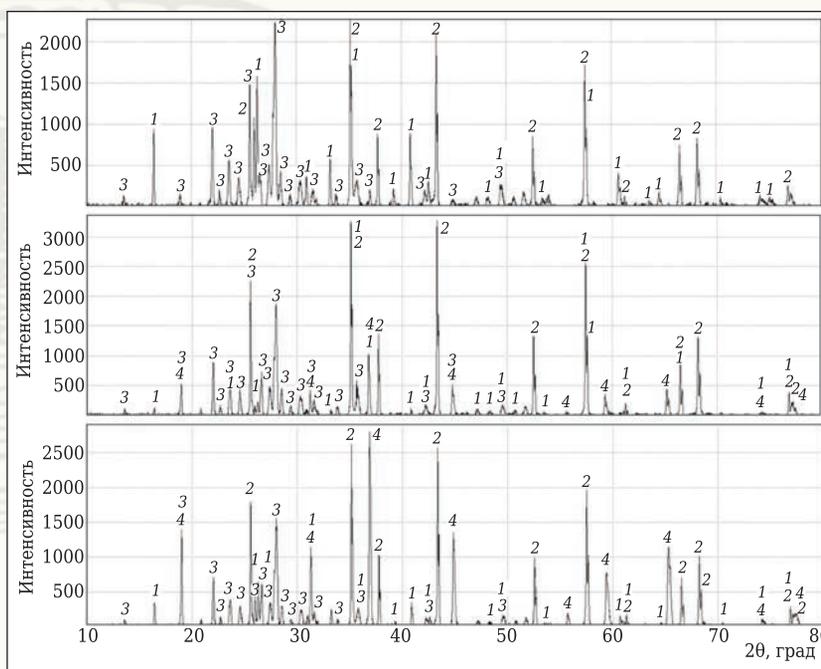


Рис. 2. Рентгенограмма образцов А (а), В (б), С (в): 1 — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); 2 — корунд (Al₂O₃); 3 — анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂); 4 — алюмомагниевого шпинель (MgO·Al₂O₃)

Таблица 5. Химический состав рафинировочных шлаков установки печь-ковш, мас. %

Шлак	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO
1a	48,7	4,6	30,2	15,9	0,6
2a	47,5	6,9	29,5	15,5	0,6
3a	46,0	9,9	28,5	15,0	0,6

Таблица 6. Расчетный фазовый состав рафинировочных шлаков установки печь-ковш и температура ликвидуса

Шлак	Содержание ² , мас. %					T _{ликв.} , °C
	M	C ₂ S	CA	C ₁₂ A ₇	F'	
1a	4,6	45,6 ¹	37,4	11,8	0,6	1579
2a	6,9	44,5 ¹	36,5	11,6	0,6	1555
3a	9,9 [*]	43,1	35,3	11,2	0,6	1649

¹ Фаза, в области первичной кристаллизации которой находится химический состав шлака.

² F' — FeO.

Таблица 7. Химический состав рафинировочных шлаков, мас. %

Шлак	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO
1b	55,3	10,0	22,4	14,9	0,4
2b	50,8	9,7	24,7	14,5	0,4
3b	47,8	9,2	29,1	13,6	0,4
4b	46,0	8,8	31,7	13,1	0,3
5b	44,5	8,5	33,9	12,7	0,3

Таблица 8. Расчетный фазовый состав рафинировочных шлаков и температура ликвидуса

Шлак	Содержание, мас. %						T _{ликв.} , °C
	M	C ₂ S	C ₃ A	CA	C ₁₂ A ₇	FeO	
1b	10,0*	42,8	12,6	0	34,2	0,4	1641
2b	9,7*	41,5	1,7	0	46,7	0,4	1635
3b	9,2*	39,0	0	20,1	31,4	0,4	1621
4b	8,8*	37,6	0	32,8	20,4	0,3	1612
5b	8,5*	36,4	0	44,0	10,8	0,3	1605

* Фаза, в области первичной кристаллизации которой находится химический состав шлака.

Показано, что повышение концентрации Al₂O₃ (введение в шлак исходного состава глинозем-содержащих добавок) приводит к снижению

Библиографический список

- Шешуков, О. Ю. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава и придания им свойств минеральных вяжущих веществ / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 45–52.
Sheshukov, O. Yu. Stabilization of refining slag by adjusting its phase composition and giving it the properties of mineral binders / O. Yu. Sheshukov, I. V. Nekrasov, M. A. Mikheenkova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 324–330.
- Кушнерев, И. В. Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада; тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 апреля 2018 г., Москва) / И. В. Кушнерев, М. Б. Оржех, Б. Б. Либанов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 44.
- Брюгманн, С. Вклад MgO в корректировку состава шлаков внепечной обработки / С. Брюгманн // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 7–11.

концентрации белита (C₂S) и трехкальциевого алюмината (C₃A), а также к повышению концентрации алюмината кальция (CA). Такие фазы, как алюминат кальция (CA) и майенит (C₁₂A₇), обладают вяжущими свойствами и являются компонентами различных вяжущих систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ (ТУ) предложена методика и разработано программное обеспечение для моделирования субсолидусного фазового состава огнеупорных и шлаковых систем в рамках многокомпонентной химической системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO–Fe₂O₃, а также для определения областей первичной кристаллизации, оценки температуры ликвидуса шлаковых расплавов. Данное решение может быть использовано для определения степени насыщения по огнеупорным фазам (MgO), целенаправленной оптимизации и стабилизации металлургических шлаков с целью повышения ресурса огнеупорных футеровок металлургических агрегатов, а также для придания металлургическим шлакам свойств минеральных вяжущих веществ.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (номер для публикаций: 10.9644.2017/8.9) и комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.10, договор № 02.G25.31.0141).

- Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
- Падерин, С. Н. Теория и расчеты металлургических систем и процессов; уч. пособие для вузов / С. Н. Падерин, В. В. Филиппов. — М. : МИСиС, 2002. — 334 с.
- <http://aobko.ru/publications/nreformovanie%20materiali.pdf>
- <https://www.elkem.com/no/elkem-silicon-materials/refractories/microsilica/microsilica-grade-968/>
- <http://www.vulkantm.com/ru/firestop/alumomagnezial/>

Получено 13.08.18

© В. В. Козлов, А. П. Шевчик, С. А. Суворов, Н. В. Арбузова, Д. В. Кузнецов, 2018 г.



А. И. Овсиенко^{1,2} (✉), к. т. н. В. И. Румянцев², д. т. н. С. С. Орданьян¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:661.665.3

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО КАРБИДА БОРА

Представлены результаты исследований влияния различных технологических параметров на формирование фаз и структуры в процессе реакционного спекания материалов на основе B_4C в присутствии расплава Si. Рассмотрено взаимодействие частиц B_4C и углерода с расплавом кремния в процессе реакционного спекания. Отмечен негативный эффект растворения частиц B_4C в расплаве кремния при реакционном спекании. Обсуждены способы повышения содержания частиц карбида бора в керамике из реакционно-спекенного B_4C .

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, реакционное спекание, фазовый состав, физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Структура керамики окончательно формируется на стадии спекания. Спекание порошков карбида бора B_4C является сложной задачей, так как это соединение является ковалентным и отличается высокой температурой плавления (2450 °C), низким коэффициентом самодиффузии и высоким давлением паров. Из-за высокой доли ковалентных связей в B_4C механизмы транспорта, такие как объемная и зернограничная диффузия, обеспечивающие общую усадку материала и уплотнение, активизируются при температурах, соответствующих условию $T_{\text{спек}} \approx 0,9T_{\text{пл}} (>2000 \text{ °C})$. Все эти особенности обуславливают высокие требования к исходным порошкам B_4C , которые должны обладать высокой дисперсностью, контролируемой структурой, элементным и фазовым составами в пределах гомогенности в системе бор – углерод.

Реакционное спекание (РС) является распространенной альтернативой традиционным процессам спекания, таким как твердофазное и жидкофазное спекание, горячее прессование и др. При РС B_4C структурообразование материала происходит в предварительно уплотненной пори-

стой порошковой заготовке на основе частиц B_4C за счет химических реакций с расплавом кремния, направленных на образование вторичных фаз [1–5]. Данный метод позволяет управлять структурными свойствами конечного материала и получать крупногабаритные изделия сложной формы. Кроме того, РС проводится при существенно более низких температурах (1450–1550 °C) по сравнению с твердофазным, жидкофазным спеканием или горячим прессованием (2000–2200 °C).

Разработки в области создания керамики из реакционно-спекенного B_4C (РКБ, в англоязычной литературе — RbBC, SiBC) ведутся достаточно давно и начаты почти одновременно с получением реакционно-спекенного B_4C (РКК, в англоязычной литературе — RbSiC, SiSiC) [6]. Механизм структурообразования РКБ значительно сложнее РКК и состоит из трех основных процессов, которые протекают одновременно [7]:

- конгруэнтное растворение зерен B_4C в расплаве Si с последующей перекристаллизацией и образованием твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$ [2, 8];
- взаимодействие углерода с кремнием с образованием β -SiC [9];
- растворение кремния в частицах B_4C [10].

В результате конечный материал состоит из частиц B_4C , свободного Si, а также продуктов реакции Si + B_4C , приводящих к образованию вторичного β -SiC и нестехиометрических фаз B_xSi_yC и SiB_n , кристаллизующихся, как правило, на зернах



А. И. Овсиенко
E-mail: OvsienkoAI@virial.ru

первичного V_4C , образуя структуру ядро – оболочка [2, 3, 8–15]. Физико-механические характеристики керамики из РКБ зависят от состава и размера частиц исходных порошковых смесей, поровой структуры сформованных заготовок, параметров РС, наличия в структуре вторичных фаз и доли свободного Si [12–15].

Легковесная керамика из РКБ привлекает интерес разработчиков в области создания керамических бронезащитных элементов. Известно о выпуске бронезащитных элементов на основе РКБ компаниями MC2 (Австралия) [16], Schunk (Германия) [17] и M Cubed Technologies Inc. (США) [18]. В работах [19–21] приведены результаты исследований защитных свойств и баллистических испытаний бронезащитных элементов из РКБ. Авторы отмечают, что одной из основных задач при получении бронезащитных элементов из РКБ является подавление реакции $Si + V_4C$, которая приводит к уменьшению доли V_4C , росту содержания твердого раствора $V_{12}(C, Si, B)_3$ и $\beta-SiC$, увеличению размера частиц $\beta-SiC$, снижая физико-механические и баллистические свойства конечного материала.

Цель данной работы — анализ фазового состава, свойства параметров структуры образцов РКБ, полученных с использованием различных технологических параметров и исходных составов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В обзоре [22] был сделан анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в системе $V-C-Si$. Отмечено, что фазовый состав РКБ зависит как от состава исходной сформованной заготовки и пропитывающего расплава, так и от условий РС. Обозначено, что на процессы структуро- и фазообразования при пропитке V_4C расплавом Si сильное влияние оказывает вид источника углерода: свободный C или углерод из состава V_4C .

Основной задачей при подборе составов исходных порошков являлась оценка влияния на процессы структуро- и фазообразования, а также свойства конечного материала:

- плотности прессовок, т. е. доли свободного Si в конечном материале;
- размера частиц порошков V_4C ;
- отсутствия или наличия в составе исходной смеси различного количества технического углерода.

Составы порошков приведены в таблице. Следует отметить, что используемый технический

Составы исходных компонентов, мас. %

Номер состава	V_4C			Технический углерод
	F150	F280	F1200	
1	–	–	93,0	7,0
2	93,0	–	–	7,0
3	61,5	15,5	26,0	–
4	54,0	14,0	22,0	7,0
5	51,0	13,0	21,0	15,0
6	–	60,0	33,0	7,0
7	–	65,0	35,0	–

углерод имел развитую удельную поверхность около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а подобранные условия смешения обеспечивали равномерное распределение частиц углерода по поверхности зерен V_4C . Кроме того, составы полидисперсных смесей подбирались таким образом, чтобы после стадии формования образцы имели низкую пористость заготовки с целью минимизации содержания структурно-свободного кремния после стадии РС.

Заготовки образцов формовали методом двустороннего прессования при давлении от 20 до 40 МПа с целью получить образцы в форме плиток размером $50 \times 50 \times 10 \text{ мм}$ различной плотности и, как следствие, с различной пористостью. В качестве связующего использовался раствор бакелитового лака, продукты которого после пиролиза также служили дополнительным источником углерода. РС сформованных образцов осуществляли в вакууме при 1450, 1550 и 1650 °С. Пропитку осуществляли чистым расплавом Si и с добавкой 5 % V_4C . Добавку V_4C в расплав Si вводили с целью снижения взаимодействия между исходными частицами V_4C и расплавом Si. После РС образцы подвергались пескоструйной обработке.

Исследовали структуру и физико-механические характеристики полученных образцов. Предел прочности при трехточечном изгибе образцов размерами $5 \times 5 \times 30 \text{ мм}$ определяли на испытательной машине TEST-113-100-Kn по формуле (ГОСТ 20019):

$$\sigma_{изг} = 3FL/2bh^2,$$

где $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе, МПа; F — предельная нагрузка, Н; L — расстояние между опорными цилиндрами, мм; b — ширина образца, измеряемая под прямым углом к высоте, мм; h — высота образца, параллельная направлению приложения нагрузки, мм.

Твердость, микротвердость по Виккерсу и трещиностойкость определяли путем вдавливания в полированную поверхность образцов (фрагменты образцов после испытания на прочность) алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды на твердомере Falcon-508 и микротвердомере ПМТ-3 с последующим измерением диагонали отпечатка (в случае твердости, ГОСТ 9450) и длины трещины от центра отпечатка (в случае трещиностойкости, согласно аттестованной метрологическим центром РОСНАНО методике № 09/0100302-2010/2012) по формулам:

$$H = 1854P/C^2,$$

где H — твердость, ГПа; P — нагрузка, Н; C — диагональ отпечатка, м;

$$K_{1c} = 0,073Pc^{-3/2},$$

где K_{1c} — трещиностойкость материала, МПа·м^{1/2}; P — нагрузка, г; c — длина трещины от центра отпечатка, м.

Модуль упругости определяли методом вынужденных колебаний на приборе Звук-130

согласно ГОСТ 25095. Микроструктуру полученных материалов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии на приборах Leica-DM-2500-M и JSM 6460, JSM 7001F соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ

При РС протекают сложные реакции взаимодействия частиц V_4C и углерода с расплавом Si. В результате реакции V_4C с расплавом Si образуется твердый раствор $B_{12}(C,Si,B)_3$ и выделяется углерод, который при дальнейшей реакции с расплавом Si преобразуется в частицы β -SiC. Частицы технического углерода, которые вводились в исходную смесь, реагируют с расплавом Si с образованием частиц β -SiC. Как правило, в результате конечный материал состоял из четырех фаз: исходный V_4C , твердый раствор $B_{12}(C,Si,B)_3$, β -SiC и остаточный Si (рис. 1). С ростом температуры РС реакции взаимодействия с расплавом Si усиливаются, что приводит к снижению содержания V_4C , увеличению содержания SiC, твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$ и Si в конечном материале (см. рис. 1).

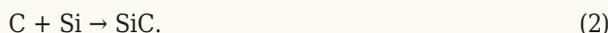
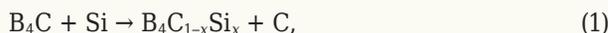
Результаты РФА анализа образцов РКБ составов 1 и 2, полученных при 1550 °С, показали, что размер исходных частиц V_4C также влияет на фазовый состав конечного материала (рис. 2). Части-

цы V_4C фракции F 1200 полностью растворялись в расплаве Si с образованием твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, в то время как частицы фракции F 150 реагировали с расплавом Si лишь частично, образуя на поверхности частиц V_4C оболочку из твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, которая препятствовала дальнейшей реакции между V_4C и Si (см. рис. 2).

Микроструктура

Структура РКБ зависит от множества факторов: состава исходной смеси, поровой структуры заготовок, температуры РС, состава расплава на основе Si. Регулируя данные параметры, можно управлять структурой конечного материала.

Морфология образующихся частиц β -SiC зависит от типа источника углерода, участвующего в реакции с расплавом Si. Если источником углерода служил введенный в исходную смесь технический углерод, образующиеся частицы β -SiC имели форму многогранников (рис. 3). Причем с увеличением температуры РС наблюдается перекристаллизация и рост частиц β -SiC, размер которых может превышать 100 мкм, что подтверждают результаты спектрального анализа (см. рис. 3, в). Если в исходной смеси не было дополнительного источника углерода, частицы β -SiC имели пластинчатую форму (рис. 4). Такие частицы образовывались на поверхности частиц V_4C в результате взаимодействия между частицами V_4C и расплавом Si по реакциям:



С ростом температуры РС, как и в случае с частицами в форме многогранников, наблюдается рост размера частиц β -SiC пластинчатой формы при температуре РС 1450 °С (см. рис. 4, а). При 1550 °С на поверхности частиц карбида бора видны хорошо сформированные частицы β -SiC пластинчатой формы. В структуре образцов РКБ, полученных при 1650 °С (см. рис. 4, в), также зафиксированы частицы β -SiC в форме многогранников размером ~50 мкм, которые могли образоваться как за счет перекристаллизации частиц β -SiC пластинчатой формы, так и за счет реакции расплава кремния с углеродом, который получается при пиролизе бакелитового лака, вводимого в качестве связующего на стадии формования образцов.

Источник углерода в составе исходной смеси не только влияет на морфологию зерен частиц β -SiC, но и препятствует растворению V_4C в расплаве Si. При растворении V_4C в расплаве Si (в первую очередь растворяются наиболее мелкие частицы) в момент достижения перенасыщения раствора на поверхности крупных частиц исходного V_4C осаждаются частицы твердого раствора $B_{12}(C,Si,B)_3$, образуя структуру ядро – оболочка (рис. 5, б). Подавление данной реакции (введение в исходную смесь источника углерода, снижение

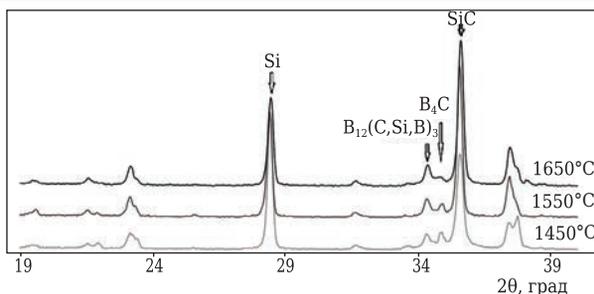


Рис. 1. Дифрактограммы образцов РКБ состава 4, спекленных при разных температурах (указаны на кривых)

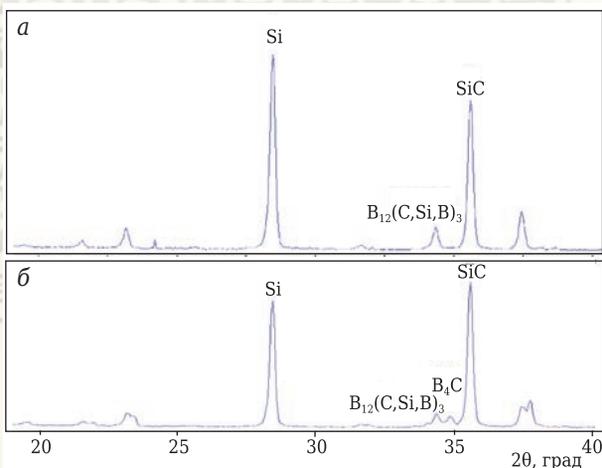


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных при температуре РС 1550 °С: а — состав 1; б — состав 2

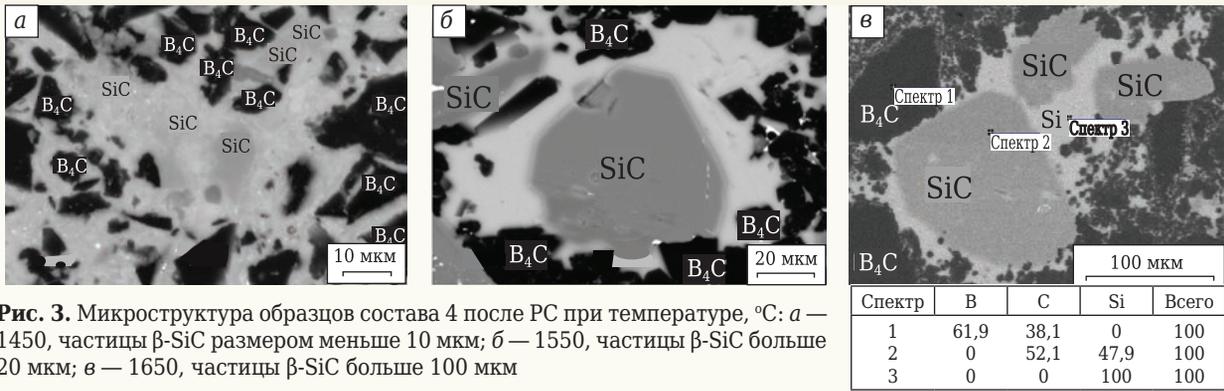


Рис. 3. Микроструктура образцов состава 4 после РС при температуре, °С: а — 1450, частицы β -SiC размером меньше 10 мкм; б — 1550, частицы β -SiC больше 20 мкм; в — 1650, частицы β -SiC больше 100 мкм

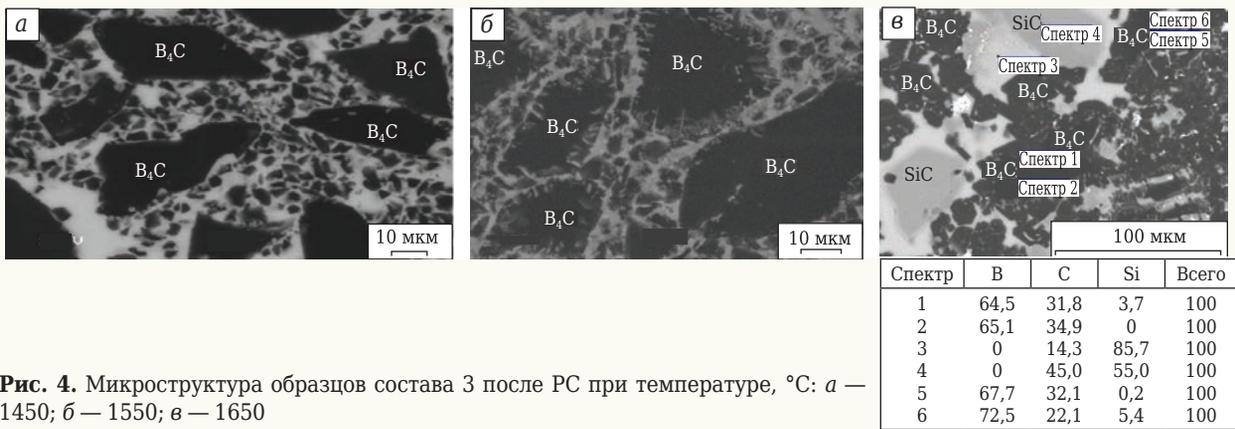


Рис. 4. Микроструктура образцов состава 3 после РС при температуре, °С: а — 1450; б — 1550; в — 1650

температуры РС, введение в расплав Si источника бора) приводит к минимизации толщины образующейся на поверхности частиц V_4C_3 оболочки из твердого раствора или к ее отсутствию (рис. 5, а).

Увеличение температуры РС также приводит к существенному снижению доли V_4C_3 в по-

лучаемом материале. Установлено, что, если при РС расплав Si находится в избытке по отношению к V_4C_3 (масса расплава Si больше в 2 и более раз массы частиц V_4C_3 в пропитываемой заготовке), происходит растворение в расплаве Si даже частиц V_4C_3 размером ~100 мкм (рис. 6).

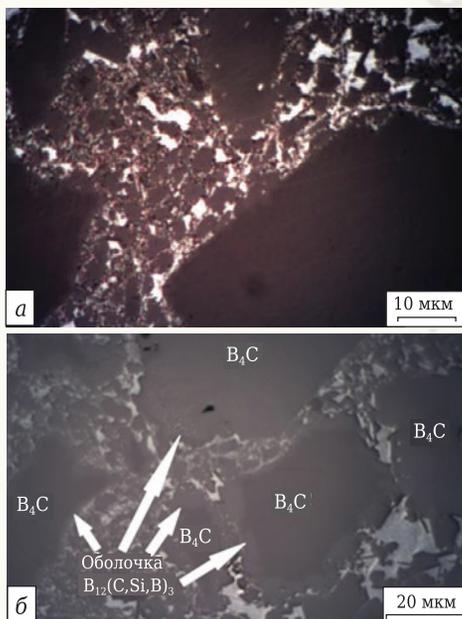


Рис. 5. Микроструктура образцов после РС при 1550 °С: а — состав 4, зерна V_4C_3 без структуры ядро – оболочка; б — состав 3, на зернах V_4C_3 видна структура ядро – оболочка

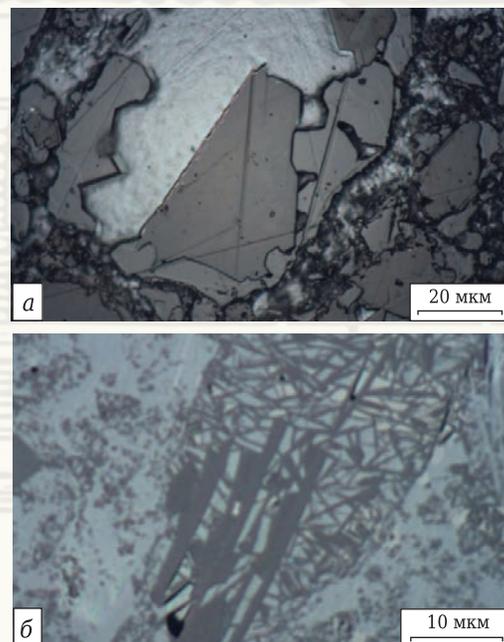


Рис. 6. Микроструктура образцов после травления (температура РС 1650 °С): а — состав 4; б — состав 3

Следует отметить, что использование в составе исходной смеси источника углерода с развитой удельной поверхностью, введение в расплав Si 5 % B_4C , а также низкая температура РС позволяют сохранить в структуре конечного материала исходные мелкозернистые частицы B_4C и получить частицы β -SiC в виде наноразмерных кристаллов, армирующих кремниевую матрицу (рис. 7).

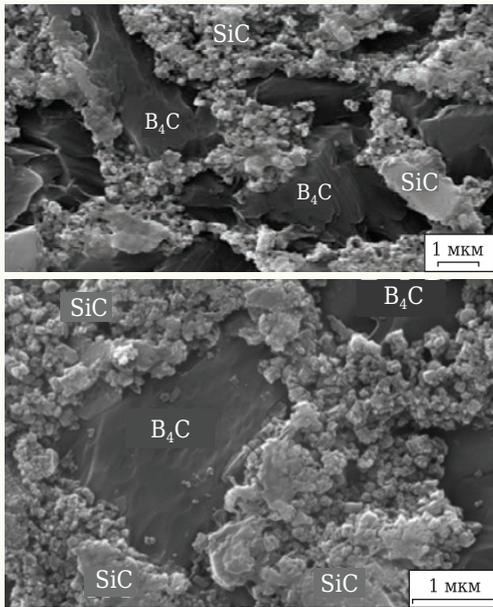


Рис. 7. Микроструктура образцов состава 4 после травления (температура РС 1450 °С) при разном увеличении

Физико-механические свойства

Исследование физико-механических свойств показало влияние ряда параметров на свойства образцов. Значения плотности ρ и модуля упругости E зависят от соотношения SiC, B_4C и Si в конечном материале.

С увеличением доли B_4C ($\rho = 2,52 \text{ г/см}^3$) и Si ($\rho = 2,40 \text{ г/см}^3$) плотность снижается, а при увеличении доли SiC ($\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$), наоборот, повышается. Наибольшее содержание SiC было у образцов, в состав которых вводился технический углерод, реагирующий на стадии РС с расплавом Si с образованием SiC (реакция протекает с увеличением объема в 2,3 раза). Таким образом, образцы состава 5 с наибольшим содержанием углерода в исходной смеси (15 %) имели самую высокую ρ , а образцы с наибольшим содержанием Si (составы 1, 2, 3, 7), наоборот, самую низкую (рис. 8, а). Содержание Si в конечном материале зависит не только от количества углерода в составе исходной смеси, но и от пористости сырой заготовки, уменьшение которой достигалось использованием полидисперсных исходных порошков B_4C . Поэтому образцы состава 1 и 2 обладали наименьшей ρ сырой заготовки и, как следствие, более высоким содержанием Si в конечном материале. При увеличении содержания свободного Si в материале фиксируется снижение E (рис. 8, б).

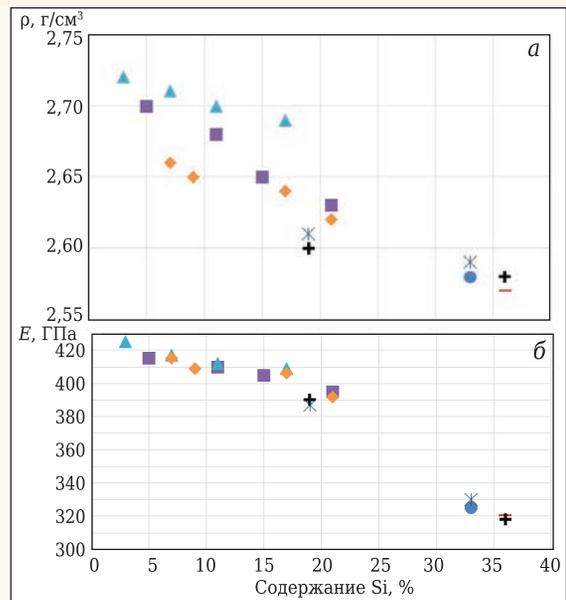


Рис. 8. Зависимость ρ (а) и E (б) образцов от содержания свободного Si. Составы: ● — 1; — — 2; + — 3; ■ — 4; ▲ — 5; ◆ — 6; * — 7

Отметим, что на ρ и E влияет только фазовый состав материала. Размер частиц порошков B_4C в исходной смеси, морфология и размер образующихся зерен β -SiC на значения данных величин практически не влияют.

На твердость HV главным образом влияет количество Si в материале, как наименее твердой фазы, с увеличением доли которой HV снижается (рис. 9, а). При измерении микротвердости H_u

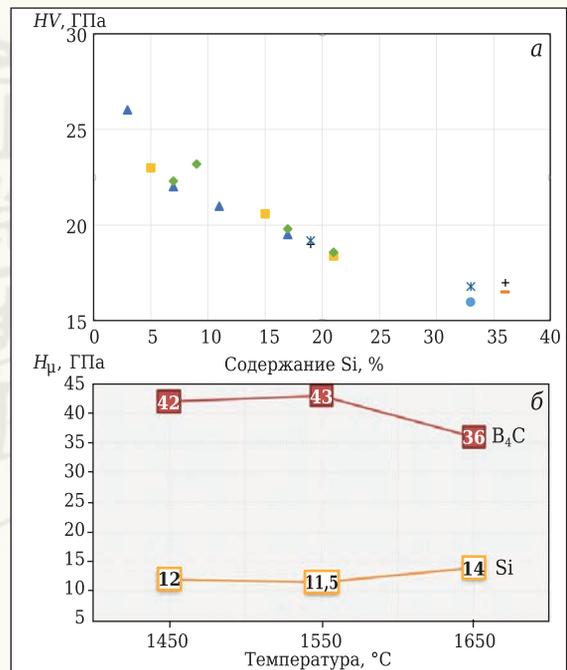


Рис. 9. Зависимость HV образцов различного состава (● — 1; — — 2; + — 3; ■ — 4; ▲ — 5; ◆ — 6; * — 7) от содержания Si (а) и зависимость H_u частиц B_4C и Si (указаны на кривых) от температуры РС (б) (образцы состава 4)

(нагрузка на индентор составляла 100 г) частиц V_4C и Si образцов состава 4 было зафиксировано, что при температуре РС, равной 1650 °С, H_u частиц V_4C снижается, в то время как H_u Si, наоборот, увеличивается (рис. 9, б). Этот эффект можно объяснить тем, что с ростом температуры РС происходит разрушение исходных зерен V_4C из-за реакции с расплавом Si, а также увеличения растворимости V_4C и SiC в расплаве Si.

Подробные исследования трещиностойкости в рамках данной работы не проводились. Для образцов составов 4 и 6, полученных при различных температурах РС, K_{Ic} составил 3,9–4,2 МПа·м^{1/2}. Высокий K_{Ic} РКБ в сравнении с другими керамическими материалами на основе V_4C и SiC объясняется наличием структурных напряжений, которые вызваны различием ТКЛР V_4C ($5,7 \cdot 10^{-6}/K$), SiC ($3,9 \cdot 10^{-6}/K$) и Si ($3,1 \cdot 10^{-6}/K$), что приводит к объемному сжатию включений кремниевой фазы, повышению плотности дислокаций и повышению пластичности Si. В работе

держания Si от 21,4 до 28,4 об. %, повышает K_{Ic} от $\approx 3,3$ до 4,0 МПа·м^{1/2}.

Исследование $\sigma_{изг}$ образцов показало, что количество свободного Si и морфология частиц β -SiC незначительно влияют на прочность, значения $\sigma_{изг}$ оказались сопоставимы для образцов, содержащих в исходной смеси технический углерод, и образцов аналогичного состава, но без технического углерода. Размер частиц исходных порошков V_4C (образцы составов с меньшим размером частиц порошка V_4C имели более высокий $\sigma_{изг}$) оказывает сильное влияние (рис. 10, а). Повышение температуры РС, приводящее к увеличению размера частиц β -SiC и усилению реакции между частицами V_4C и расплавом Si, снижает $\sigma_{изг}$ (рис. 10, б). Таким образом, значение $\sigma_{изг}$ главным образом зависит от размера частиц V_4C и SiC. Данную закономерность можно объяснить тем, что увеличение размера частиц приводит к увеличению размера дефектов на границах зерен, размер которых может достигать до одного размера зерна керамики. Учитывая, что пористость РКБ практически равна нулю ($\leq 0,1$ %), наличие дефектов в основном связано с напряжениями на границах частиц V_4C , SiC и Si, которые вызваны различием ТКЛР данных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы фазовый состав, свойства и параметры структуры образцов РКБ, полученных с применением различных технологических параметров и составов исходных смесей. Показано влияние составов исходных смесей и параметров РС на физико-механические свойства и процессы структуро- и фазообразования РКБ. Основной задачей при получении РКБ является подавление реакции между V_4C и расплавом Si за счет использования в составе исходной смеси источника углерода, введения в расплав кремния источника бора и использования низких температур РС.

Библиографический список

1. Telle, R. Mechanism of the liquid phase sintering of boron carbide with silicon based melts / R. Telle, G. Petzow // Materials Science Monographs. — 1987. — Vol. 38, part A. — P. 961–973.
2. Chen, Z. F. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide – boron carbide composites / Z. F. Chen, Y. C. Su, Y. B. Cheng // Key Engineering Materials. — 2007. — Vol. 352. — P. 207–212.
3. Пат. 2440956 RU (C1). Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В., Гавриков И. С., Быков В. А. ; опубл. 27.01.12.
4. Пат. 2621241 RU (C1). Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора и способ его получения / Овсиенко А. И., Румянцев В. И.,

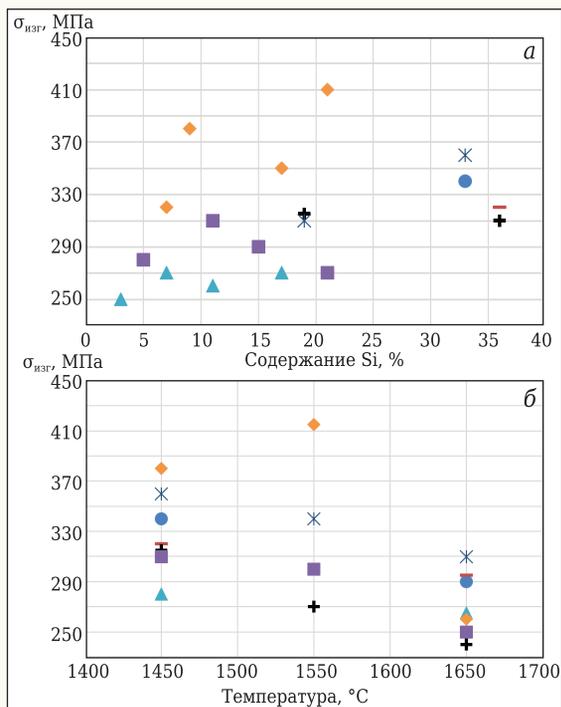


Рис. 10. Зависимость $\sigma_{изг}$ от содержания свободного кремния (а) и температуры РС (б). Составы: ● — 1; — — 2; + — 3; ■ — 4; ▲ — 5; ◆ — 6; * — 7

[23] подробно исследован K_{Ic} образцов керамики на основе V_4C и SiC. Показано, что K_{Ic} образцов РКБ увеличивается с ростом содержания Si, причем эта тенденция имеет предельное значение содержания Si (≈ 30 об. %), достижение которого должно приводить к снижению K_{Ic} . Гипотезу о повышении K_{Ic} с увеличением содержания Si также подтверждают результаты работы [24], в которой показано, что рост температуры РС с 1450 до 1650 °С, приводящий к увеличению со-

Орданьян С. С., Фищев В. Н. ; опубл. 01.06.17.

5. **Pat. 7332221 US (B2).** Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M. K., McCormick A. L., Morgan B. N., Liszkiewicz A. F. Jr. ; опубл. 19.02.08.

6. **Pat. 3796564 US (A).** Dense carbide composite bodies and method of making same / Taylor K. M., Palicka R. J. ; опубл. 12.03.74.

7. **Zhang, C.** The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, № 10. — P. 3286–3293.

8. **Hayun, S.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 1007–1014.

9. **Patel, M.** Compressive property of liquid silicon (infiltrated) boron carbide / M. Patel, V. V. B. Prasad, J. Subrahmanyam // Transactions of the Indian Institute of Metals. — 2010. — Vol. 63, № 6. — P. 863–866.

10. **Mallick, D.** Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1667–1669.

11. **Hayun, S.** The morphology of ceramic phases in B₄C–SiC–Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel // Journal of Solid State Chemistry. — 2006. — Vol. 179, № 9. — P. 2875–2879.

12. **Hayun, S.** The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2009. — Vol. 6, № 4. — P. 492–500.

13. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // Adv. Appl. Ceram. — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — P. 301–310.

14. **Barick, P.** Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiagarajan // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 1. — P. 763–770.

15. **Korniyenko, K.** Boron - carbon - silicon / K. Korniyenko [et al.] // Refractory metal systems. — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — P. 499–534.

16. **Gooch, W. A.** An overview of ceramic armor applications. In: Ceramic armor material by design / W. A. Gooch ; ed. by J. W. McCauley [et al.] // American Ceramic Society. — Westerville, 2002. — P. 3–21.

17. SiC armour materials for ballistic protection [Электронный ресурс]. URL: <https://www.schunk-group.com/fileadmin/Redakteur/Mediathek/Broschueren/SchunkCarbonTechnology/TechnicalCeramics/Schunk-Carbon-Technology-SiC-Armour-Materials-Ballistic-Protection-EN.pdf> (дата обращения: 03.04.2018).

18. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — Enceram, Menith Wood. UK : Worcester, 2011. — 331 p.

19. **Aghajanian, M. K.** A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / M. K. Aghajanian, B. N. Morgan, J. R. Singh [et al.] // Ceramic Transactions. — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.

20. **Овсиенко, А. И.** Реакционноспеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики / А. И. Овсиенко, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян [и др.] // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов : сборник трудов научного семинара. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — С. 84–93.

21. **Овсиенко, А. И.** Перспективы применения реакционноспеченного карбида бора в качестве броневой керамики / А. И. Овсиенко, В. И. Румянцев, И. А. Беспалов, Н. М. Сильников // Вопросы оборонной техники. — 2015. — Серия 16, вып. 7/8 (85/86). — С. 95–101.

22. **Орданьян, С. С.** Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов B₄C–SiC–Si (Al) / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, А. И. Овсиенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 42–48.

Ordan'yan, S. S. Phase formation during reactive sintering of the B₄C–SiC–Si (Al) composite (Review) / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, A. I. Ovsienko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 6. — P. 666–672.

23. **Pittari, J.** The rate-dependent fracture toughness of silicon carbide- and boron carbide-based ceramics / J. Pittari, G. Subhash, J. Zheng [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 16. — P. 4411–4422.

24. **Zhang, C.** The Role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, № 10. — P. 3286–3293. DOI: 10.1111/jace.13085. ■

Получено 17.08.18

© А. И. Овсиенко, В. И. Румянцев,
С. С. Орданьян, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43RD INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES
ceramics.org/icacc2019



К. т. н. Д. Д. Несмелов¹(✉), И. Д. Шабалкин¹, к. т. н. А. С. Лысенков²,
д. т. н. С. С. Орданьян¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения РАН им. А. А. Байкова», Москва, Россия

УДК 666.3;54.03

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ZrB_2 -TaC-SiC

Высокоплотные (с относительной плотностью до 98,8 %) сверхвысокотемпературные керамические материалы (УНТС) на основе системы ZrB_2 -TaC-SiC были получены горячим прессованием при 2000 °С с выдержкой 15 мин и под давлением 30 МПа в атмосфере аргона. Исследованы фазовый состав, параметры кристаллической решетки, микроструктура, предел прочности при изгибе, твердость по Виккерсу и трещиностойкость. Максимальные значения предела прочности, твердости и трещиностойкости составили 440 МПа, 20,3 ГПа и 5,3 МПа·м^{1/2} соответственно. Установлено влияние соотношения ZrB_2 /TaC на постоянные решетки и механические свойства материала.

Ключевые слова: карбид тантала TaC, диборид циркония ZrB_2 , горячее прессование, сверхвысокотемпературная керамика, твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В разработке новых сверхвысокотемпературных керамик (Ultra-High Temperature Ceramics — УНТС) в последние годы наблюдается тенденция к усложнению их фазового и химического состава, созданию многокомпонентных материалов с участием тугоплавких боридов, карбидов, силицидов, нитридов переходных металлов, а также ковалентных соединений (SiC, B_4C , Si_3N_4) [1–11]. Это связано с тем, что возможности дальнейшего улучшения высокотемпературных свойств (стойкости к окислению, теплопроводности, термостойкости и др.) материалов, состоящих из индивидуальных соединений (тугоплавких боридов и карбидов ZrB_2 , HfB_2 , ZrC, HfC, TaC, NbC), практически исчерпаны. Один из примеров — переход от материалов на основе уже ставшей классической квазибинарной системы ZrB_2 -SiC к керамкам на основе квазитройной системы ZrB_2 -ZrC-SiC [5, 7, 12–17], который позволил существенно повы-

сить стойкость материалов к окислению за счет уменьшения количества легкоплавкого и быстро испаряющегося B_2O_3 в составе поверхностного окисленного слоя. На основе гетерофазных систем ZrB_2 -ZrC-SiC, ZrB_2 -TaC-SiC, TaB_2 -TaC-SiC в ряде работ разработаны защитные покрытия для С/С материалов [18–20]. Подобные композиты с высокими физико-механическими свойствами представляют интерес для применения в авиационно-космической технике вследствие низкой относительной плотности.

Основой гетерогенных тугоплавких керамик, как правило, являются квазибинарные и квазитройные системы, взаимодействие в которых описывается эвтектическими диаграммами состояния [21, 22]. Характерное для таких систем снижение температуры появления жидкой фазы (табл. 1) способствует интенсификации уплотнения при спекании (горячем прессовании, SPS).

Ускорение диффузионных процессов в твердом теле, вызванное приближением к точке плавления (в данном случае — к $T_{эвт}$) в эвтектических системах происходит при существенно более низких температурах, чем при спекании индивидуальных фаз тугоплавких соединений, а также систем с не взаимодействующими компонентами или неограниченным рядом твердых



Д. Д. Несмелов
E-mail: dnesmelov@yandex.ru

Таблица 1. Состав и температура эвтектики в некоторых системах с участием тугоплавких Me^dV_2 и Me^dC по данным работ [21–31]

Система А–В*	Температура эвтектики $T_{эвт}$, °С	Концентрация фазы А в эвтектике $X_{эвт}$, мол. %	Температура плавления фазы А $T_{пл}$, °С	Снижение температуры плавления $\Delta T = T_{пл,А} - T_{эвт}$, °С
ZrB ₂ –SiC	2280 ± 40	28	3250	970
HfB ₂ –SiC	2360 ± 40	24	3380	1020
TaB ₂ –SiC	2300 ± 40	35	3100	800
ZrC–ZrB ₂	2660 ± 40	43	3427	767
HfC–HfB ₂	2980 ± 40	48	3959	979
TaC–TaB ₂	2730 ± 40	35	3768	1038
C–ZrC	2882 ± 1	67 C – 33 Zr (ат. %)	4500 при 10–100 МПа	1618

* Фаза А — более тугоплавкая.

растворов. В работе [32] показано, что при горячем прессовании однофазного TaC при 2300 °С может быть достигнута относительная плотность не более 94 %, тогда как горячим прессованием TaC с добавкой В₄C (с образованием in situ третьего компонента TaB₂) можно получить керамику плотностью более 98 % уже при 2100 °С.

При достижении $T_{эвт}$ активация спекания осуществляется по жидкофазному механизму, причем в процессе кристаллизации расплава могут формироваться специфические структуры, армирующие керамику и повышающие ее физико-механические свойства (пределный случай — направленная кристаллизация [33–35]). Однако у УНТС на основе эвтектических систем есть и существенный недостаток — сниженная по сравнению с индивидуальными соединениями тугоплавкость.

С другой стороны, еще одним направлением развития УНТС является создание смешанных карбидов типа $Me_xMe'_{1-x}C$ и $Me_xMe'_{1-x}(C,B)$ [36–39], в которых замещение атомов может приводить к повышению температуры плавления по сравнению с индивидуальными карбидами и боридами. В связи с этим следует отметить, что до недавнего времени наиболее тугоплавким соединением считался смешанный карбид Ta₄HfC₅ ($T_{пл} = 3990–4050$ °С) [40, 41]. Однако в 2016 г. в работе [25] было проведено экспериментальное исследование температуры плавления индивидуальных и смешанных карбидов в системе Ta–Hf–C бестигельным методом импульсного лазерного нагрева. Было получено следующее соотношение температур плавления, К: TaC (4041±77), HfC (4232±84), Ta₄HfC₅ (4178±82), TaHfC₂ (4077±78), TaHf₄C₅ (4120±80). Таким образом, на концентрационной зависимости температуры плавления есть локальный максимум, соответствующий составу Ta₄HfC₅ и общий максимум, соответствующий индивидуальному HfC с разницей между температурами плавления HfC и Ta₄HfC₅ $\Delta T = 54$ К. Также в связи с вероятностью наличия максимумов на концентрационной зависимости температуры плавления отметим перспективность исследования системы Hf–C–N, в которой было теоретически предсказано существование фаз с температурой плавления около 4200–4400 К [40]. Помимо максимумов температуры плавления, большой интерес представ-

ляют и другие концентрационные зависимости с наличием экстремумов: окислительной стойкости, высокотемпературной прочности, крипа и др. [39, 42–45].

При создании сверхвысокотемпературной керамики сочетание двух описанных подходов (предпочтительность эвтектического типа систем и влияние замещения атомов металлов в кристаллической решетке на свойства материала) может способствовать одновременному проявлению таких эффектов, как увеличение стойкости к окислению, повышение физико-механических характеристик, ограничение роста зерен при спекании и сохранение высокого уровня тугоплавкости. Представляет интерес расширение круга объектов за счет рассмотрения систем вида не только $MeV_2–MeC$, но и $MeV_2–Me'C$, $MeC–Me'C$, где Me и Me' — различные переходные металлы IV–V групп Периодической системы, способные замещать друг друга в кристаллической решетке соответствующих карбидов и боридов. Отчасти такое сочетание подходов уже реализовано при создании материалов в системах ZrB₂–ZrC–SiC [5, 7, 12–17], ZrB₂–SiC–TaC [45] и TiB₂–TaC [46]. В работе [47] показано, что реакционно-спеченная при 2000 °С керамика системы TiB₂–TaC демонстрирует предел прочности при изгибе 480 МПа, при 1600 °С, тогда как предел прочности однофазных TaC и TiB₂ при 1600 °С вследствие высокотемпературного крипа не превышает 210 МПа.

В качестве объекта исследования была выбрана квазитройная система ZrB₂–TaC–SiC. Растворимость Me^dV_2 в карбидах переходных металлов пятой группы Периодической системы составляет около 7 мол. %, тогда как в карбидах металлов четвертой группы растворяется лишь 2–3 мол. % диборида [26]. Это позволяет ожидать, что изменение параметров решетки TaC при замещении атомов Ta атомами Zr будет проявляться весьма заметно, что даст возможность оценки влияния такого замещения на свойства материалов. Фазовые равновесия в системе ZrB₂–TaC–SiC на сегодняшний день не исследованы, однако можно предположить однотипность характера взаимодействия с системой TiB₂–TiC–SiC [47]. Это предположение базируется на близости кристаллического строения, термодинамических характеристик и физико-

химических свойств соединений-аналогов. С учетом отмеченных особенностей объекта исследования целью настоящей работы было получение высокоплотной керамики системы ZrB_2 -TaC-SiC, определение ее основных физико-механических характеристик и сопоставление полученных результатов с параметрами структуры, в том числе с постоянными кристаллической решетки образующихся твердых растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали коммерческие порошки TaC (средний диаметр частиц $d_{50} = 30$ мкм) и ZrB_2 ($d_{50} = 10$ мкм) квалификации ч. производства ОАО ДЗХР и порошок SiC Sika Tech GC13 фирмы Saint-Gobain (99,5 % SiC, $d_{50} = 13$ мкм). Концентрации компонентов в экспериментальных составах указаны в табл. 2.

Порошки измельчали совместно в атриторе Union Process HD-01 при частоте вращения вала 400 об/мин в течение 14 ч в среде высокоочищенного бензина БР-2 с использованием оснастки и мелющих тел из SiC. Увеличение массы порошка за счет износа мелющих тел составляло в среднем 13 мас. %, что было учтено при приготовлении навесок (см. табл. 2). Измельченный порошок просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм. После измельчения средний размер частиц гетерофазной порошковой смеси составлял 0,65 мкм (рис. 1).

Экспериментальные образцы формовали на горячем прессе Thermal Technology HP20-3560-20 при температуре изотермической выдержки 2000 °C и давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде аргона в графитовых пресс-формах с защитным покрытием из гексагонального BN. Затем образцы очищали на алмазном шлифовальном круге от внешнего слоя толщиной ~1 мм, насыщенного углеродом, бором и азотом.

Плотность горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Относительную

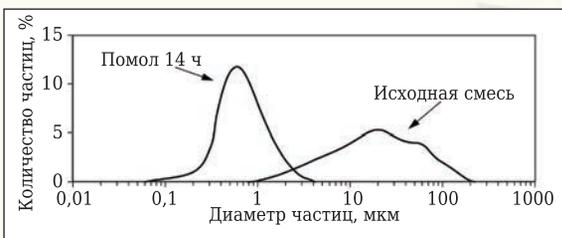


Рис. 1. Объемное распределение частиц смеси ZTS1 по размерам до и после измельчения

плотность $\rho_{отн}$ рассчитывали как отношение гидростатической плотности к теоретическому значению: $\rho_{гидр}/\rho_{теор}$. Значение теоретической плотности рассчитывали по правилу аддитивности.

Рентгенофазовый анализ исходных порошков и горячепрессованных образцов (с шлифованной поверхности) проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 10–80° (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Дифрактограммы расшифровывали с использованием программы Crystallographica Search-Match 3.1 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Параметры кристаллической решетки оценивали с использованием условия Вульфа – Брэгга: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (где $\lambda = 1,540593$; Å — длина волны рентгеновских лучей; d_{hkl} — расстояние между параллельными плоскостями узлов пространственной решетки кристалла; θ — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом) и формул для расчета параметров элементарной ячейки кубической (уравнение (1)) и гексагональной (уравнение (2)) сингонии:

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (1)$$

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (2)$$

где h, k, l — дифракционные индексы отражения; a, c — постоянные решетки.

Объемное распределение частиц исходных и измельченных порошков по размерам определяли методом лазерной дифракции в жидкости с использованием прибора Shimadzu Sald-7500 Nano. Микроструктуру горячепрессованных материалов и морфологию изломов анализировали с помощью РЭМ Tescan Vega 3SBH, микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced (Oxford Instruments). Статистическую оценку размера зерен спеченных образцов проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

Твердость HV горячепрессованных образцов определяли методом индентирования алмазной пирамиды Виккерса с нагрузкой 10–15 Н с использованием усовершенствованного твердомера PMT-3 и твердомера ТП с нагрузкой 15–20 Н и рассчитывали по формуле:

$$HV = 1,854 \frac{P}{D^2}, \quad (3)$$

где P — нагрузка, Н; D — диагональ отпечатка, мкм.

Таблица 2. Концентрации компонентов в экспериментальных составах

Смесь	ZrB_2			TaC			SiC		
	мол. %	мас. %	об. %	мол. %	мас. %	об. %	мол. %	мас. %	об. %
ZTS1	37,4	42,2	46,3	21,4	41,3	19,3	41,2	16,5	34,4
ZTS2	24,3	25,2	31,5	33,3	59,2	31,5	42,4	15,6	37,0
ZTS3	13,2	12,8	17,8	43,4	72,2	42,7	43,4	15,0	39,5

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} (трещиностойкость) определяли по длине радиальных трещин, образовавшихся при нагрузке на индентор 15–20 Н по формуле:

$$K_{Ic} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{4l}}, \quad (4)$$

где l — длина трещины от вершины отпечатка.

Предел прочности $\sigma_{изг}$ определяли методом трехточечного изгиба согласно ГОСТ 20019–74 [48] на испытательной машине Shimadzu AG-50kNXD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате горячего прессования были получены высокоплотные образцы трех составов. РЭМ-снимки структуры материалов показаны на рис. 2, значения плотности и физико-механических характеристик сведены в табл. 3. В качестве параметра, характеризующего концентрацию компонентов, введено объемное соотношение содержания ZrB_2 и TaC, так как концентрация SiC во всех трех составах изменяется незначительно (в пределах 34,3–39,5 об. %). Для справки в табл. 3 приводятся литературные данные о физико-механических свойствах однофазного TaC, полученного свободным спеканием высокодисперсного порошка без активирующих добавок при 2300 °С [49] и TaC, полученного горячим прессованием при 2000 °С, давлении 40 МПа и выдержке 45 мин [50].

На снимках (см. рис. 2), сделанных в комбинированном режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов, хорошо заметны три

фазы — ZrB_2 (серая фаза), TaC (светло-серая фаза) и SiC (темно-серая фаза), что подтверждено данными микрорентгеноспектрального анализа. Результаты усредненного элементного EDX-анализа по площади образцов представлены в табл. 4 (без учета легких элементов — бора и углерода). Соотношение элементов в смесях близко к заданному (см. табл. 2), но зафиксированы заметные примеси кислорода (до 2,6 мас. %) и титана (до 0,29 мас. %). Концентрация Ti коррелирует с концентрацией Zr, поскольку примесь титана содержалась в исходном порошке ZrB_2 .

Распределение зерен различных фаз в объеме равномерное, однако наблюдаются некоторые локальные отклонения. Например, на рис. 2, а в нижней части видны крупные (около 5 мкм в диаметре) двухфазные области ZrB_2 -TaC, что связано, вероятно, с формированием агломератов на стадии перемешивания. Однако это не привело к аномальному росту зерен, по-видимому, из-за относительно короткой изотермической выдержки (15 мин). По данным статистической обработки изображений в программе Thixomet Light, значения среднего размера частиц всех фаз во всех образцах близки и составляют 3,3–3,6 мкм. Хорошо видны поры, сосредоточенные в основном на межфазных границах вокруг зерен SiC (см. рис. 2, а). Происхождение этих пор, судя по острым краям и осколочной форме, связано с выкрашиванием при подготовке шлифов. Отметим, что наибольшим количеством пор осколочной формы характеризуется состав ZTS1, имеющий самую низкую трещиностойкость. Также присутствуют мелкие (менее 0,5 мкм) сферические поры, по-видимому — диффузионные, связанные с формированием твердых растворов (см. рис. 2, а).

Таблица 3. Плотность и физико-механические характеристики горячепрессованных образцов в системе ZrB_2 -TaC-SiC

Образец*	Объемное соотношение ZrB_2 /TaC	$\rho_{отн}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	HV, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
ZTS1	2,4	98,8	292	20,3	4,3
ZTS2	1,0	96,8	441	20,1	4,6
ZTS3	0,4	98,7	417	17,0	5,3
T_{PS}	–	97,5	338	–	–
T_{HP}	–	97,8	–	15,7	4,1

* TPS — свободно спеченный TaC [49]; HP — горячепрессованный TaC [50].

Таблица 4. Элементный состав горячепрессованных образцов в системе ZrB_2 -TaC-SiC

Элемент	Концентрация X, мас. %		
	ZTS1	ZTS2	ZTS3
O	2,60	0,87	2,10
Si	16,15	16,09	13,79
Ti	0,29	0,18	0,09
Zr	32,88	18,30	8,95
Ta	48,08	64,56	75,08

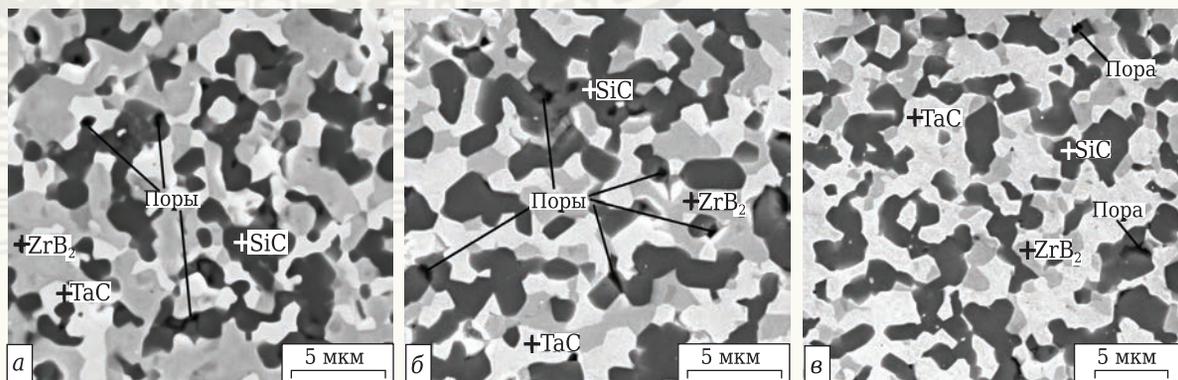


Рис. 2. Структура горячепрессованных материалов: а — ZTS1; б — ZTS2; в — ZTS3. Области точечного анализа помечены маркерами +

На рис. 3, а показан снимок трещины, образовавшейся в структуре образца ZTS3 при индентировании. Путь распространения трещины свидетельствует о смешанном транс- и интеркристаллитном механизме разрушения. На участке 1 трещина (в левой части) огибает зерно ZrB_2 , а затем проходит через него (либо по стыку двух зерен ZrB_2). На участке 2 трещина огибает зерно SiC , при этом отделив от него небольшой фрагмент. Характер поверхности излома после испытания образца ZTS3 на изгиб (рис. 3, б), свидетельствует о преобладании растрескивания по границам зерен, то есть интеркристаллитного разрушения. В отдельных областях (рис. 3, в) можно наблюдать характерный для транскристаллитного разрушения ступенчатый рельеф. Аналогичный характер разрушения наблюдался во всех трех составах.

Несмотря на то, что образцы всех трех составов имеют близкие $\rho_{отн}$ и характеризуются практически одинаковым размером зерен и их распределением в объеме, физико-механические свойства заметно отличаются (см. табл. 3 и рис. 4). Наилучшим сочетанием HV (20,1 ГПа), $\sigma_{изг}$ (441 МПа) и K_{1c} (4,6 МПа·м^{1/2}) обладает состав ZTS2 (рис. 4, а). Состав ZTS3 демонстрирует самое высокое значение K_{1c} (5,3 МПа·м^{1/2}), однако его $\sigma_{изг}$ и HV несколько ниже — 414 МПа и 17 ГПа соответственно. Самые

низкие $\sigma_{изг}$ (292 МПа) и K_{1c} (4,3 МПа·м^{1/2}) имеет наиболее твердый (20,3 ГПа) образец состава ZTS1.

На рис. 4, б, в прослеживается определенная взаимосвязь концентрационного соотношения ZrB_2 и TaC с физико-механическими свойствами образцов. Монотонное возрастание HV с увеличением соотношения ZrB_2/TaC (см. рис. 4, б) связано с уменьшением концентрации наименее твердого компонента TaC , микротвердость которого составляет 17 ГПа (SiC — 31 ГПа, ZrB_2 — 27,5 ГПа). Более сложный характер зависимости $\sigma_{изг}$ с наличием максимума для образца состава ZTS2 (см. рис. 4, б) и монотонное снижение K_{1c} (см. рис. 4, в), сопровождающие уменьшение концентрации TaC (и, соответственно, увеличение концентрации ZrB_2), вероятно, связано с образованием твердых растворов.

На рис. 5 показаны спектры рентгеновской дифракции материалов системы ZrB_2 - TaC - SiC . Положение дифракционных максимумов гексагонального ZrB_2 , кубического TaC и гексагонального 4H- SiC в исходных смесях совпадает с кристаллографическими стандартами PDF 000-34-0423, 000-35-0801 и 000-49-1428 соответственно. При измельчении смесей в атриторе происходит заметное уширение и снижение интенсивности пиков, связанное как с уменьшением областей когерентного рассеяния, так и с деформацией кристаллической

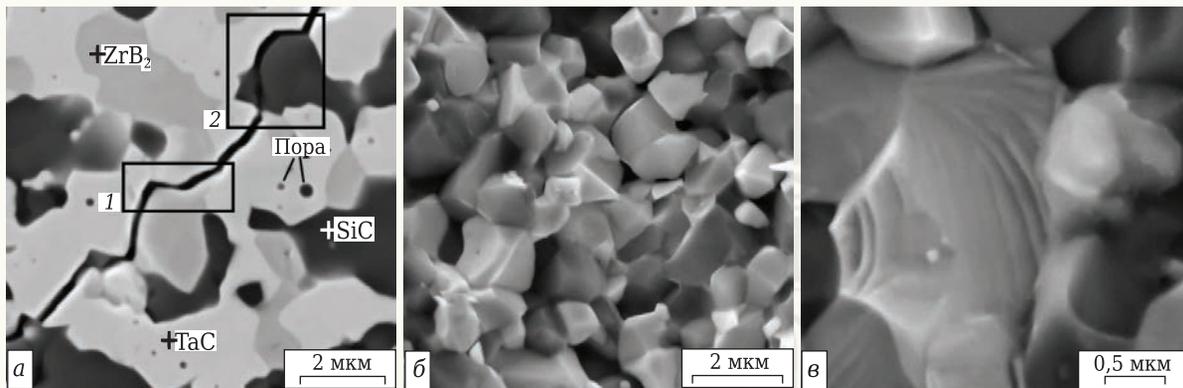


Рис. 3. Микроструктура образца ZTS3: а — распространение трещины; б — излом; в — фрагмент излома со следами транскристаллитного разрушения

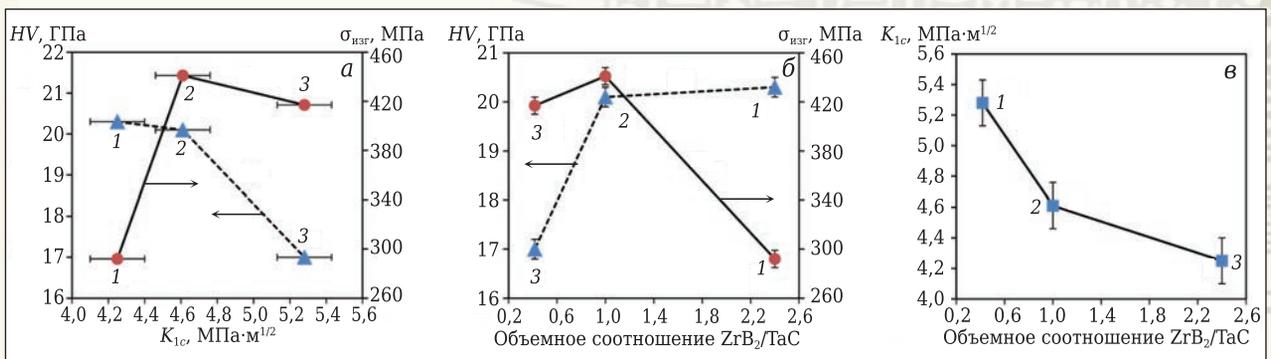


Рис. 4. Взаимосвязь HV , $\sigma_{изг}$ и K_{1c} (а), концентрационные зависимости HV и $\sigma_{изг}$ (б) и K_{1c} (в) материалов в системе ZrB_2 - TaC - SiC : 1 — состав ZTS1; 2 — состав ZTS2; 3 — состав ZTS3

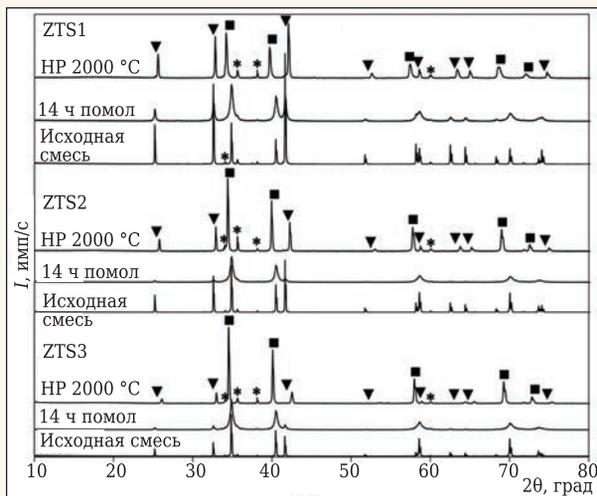


Рис. 5. Спектры рентгеновской дифракции материалов в системе ZrB_2 -TaC-SiC: ∇ — ZrB_2 ; \blacksquare — TaC; * — SiC

решетки фаз. Последующее заострение пиков горячепрессованного материала по сравнению с измельченной смесью связано со снижением дефектности решетки в результате диффузионных процессов при 2000 °C и ростом зерен (а следовательно, и областей когерентного рассеяния) спекаемого материала. В спектрах горячепрессованных составов наблюдается сдвиг положений дифракционных максимумов по оси 2θ , причем пики ZrB_2 смещаются в сторону увеличения угла 2θ , а пики TaC в сторону его уменьшения (рис. 6, а). Величина сдвига положения рефлексов TaC снижается в ряду ZTS1 → ZTS2 → ZTS3, а сдвиг рефлексов ZrB_2 — возрастает. При этом положение пиков SiC остается практически неизменным. Расщепление дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ выражено слабо во всех горячепрессованных составах, однако на больших углах ($2\theta > 60^\circ$) заметно, что для линий TaC расщепление становится более выраженным в ряду ZTS1 → ZTS2 → ZTS3, а для линий ZrB_2 — менее выраженным (рис. 6, б). Это свидетельствует о флуктуации периодов идентичности кристаллической решетки твердых растворов — различной концентрации растворенного вещества в разных точках твердого раствора. Для твердого раствора на основе TaC неравновесность возрастает с увеличением концен-

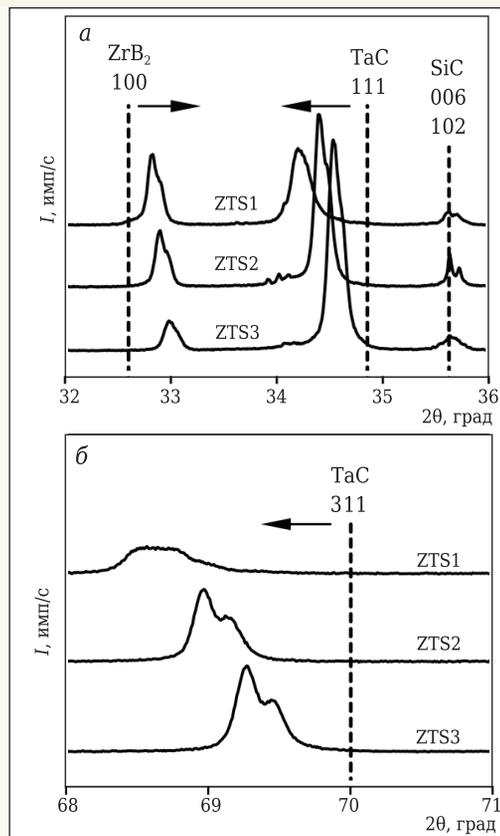


Рис. 6. Смещение рефлексов ZrB_2 и TaC в области средних углов (а) и больших углов (б)

трации ZrB_2 в образце, и аналогичным образом неравновесность твердого раствора на основе ZrB_2 возрастает с увеличением концентрации TaC. Неравновесность полученных твердых растворов в первую очередь связана с малой продолжительностью изотермической выдержки (15 мин). Этого времени недостаточно для завершения процесса выравнивания концентраций.

Расчет параметров элементарной ячейки по межплоскостным расстояниям TaC и ZrB_2 (рис. 7) показал, что их изменение в зависимости от объемного соотношения ZrB_2 /TaC носит характер, близкий к линейному, что соответствует правилу Вегарда для твердых растворов. Максимальное

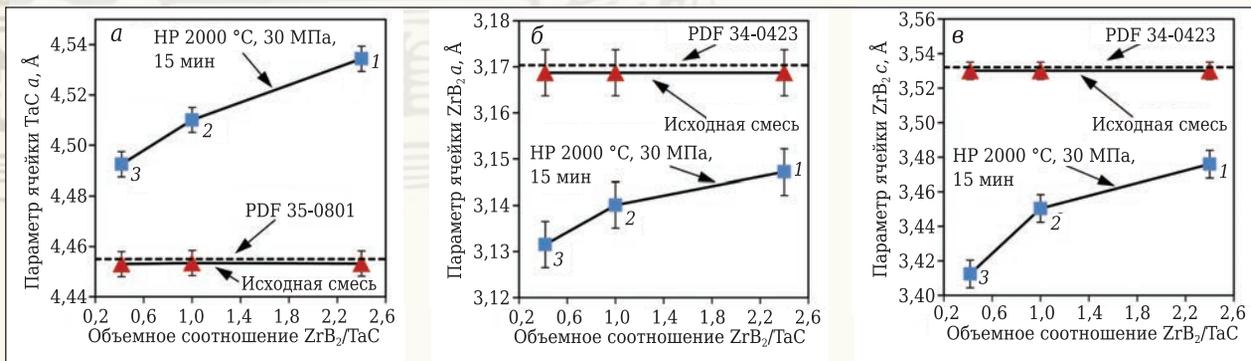


Рис. 7. Зависимость параметра ячейки a TaC (а) и параметров a и c ZrB_2 (б, в) от соотношения ZrB_2 /TaC

возрастание параметра a элементарной ячейки кубического TaC соответствует наибольшей концентрации растворенного диборида циркония в кристаллической решетке карбида тантала (образец состава ZTS1). Аналогичная зависимость прослеживается для параметров a и c элементарной ячейки гексагонального ZrB_2 — их максимальное снижение наблюдается для образца состава ZTS3 с наибольшим содержанием TaC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования при 2000 °С, давлении 30 МПа и времени выдержки 15 мин механически измельченных смесей (средний диаметр частиц 0,65 мкм) системы ZrB_2 -TaC-SiC получены образцы плотностью до 98,6 % от теоретической. Физико-механические свойства ($\sigma_{изг}$, HV и K_{1c}) имеют выраженную концентрационную зависимость. Оптимальным сочетанием значений HV (20,1 ГПа), $\sigma_{изг}$ (441 МПа) и K_{1c} (4,6 МПа·м^{1/2}) обладает образец состава ZTS2 с эквивалентным содержанием ZrB_2 и TaC 31,5 и 31,5 об. % соответственно и 37,0 об. % SiC. Наибольшим K_{1c} (5,3 МПа·м^{1/2}) обладает образец состава ZTS3 (содержание, об. %: ZrB_2 17,8, TaC 42,7, SiC 39,5). Наименьшими $\sigma_{изг}$ (292 МПа) и K_{1c} (4,3 МПа·м^{1/2}), но при этом максимальным HV (20,3 ГПа) обладает образ-

зец состава ZTS1 с максимальным содержанием ZrB_2 (содержание, об. %: ZrB_2 46,3, TaC 19,3, SiC 34,4). Все исследованные образцы демонстрируют смешанный транс- и интеркристаллитный характер разрушения с преобладанием последнего.

Характерное смещение дифракционных максимумов и изменение параметров элементарной ячейки двух фаз ZrB_2 и TaC после горячего прессования при 2000 °С свидетельствует об образовании твердых растворов как на основе TaC, так и на основе ZrB_2 . Параметры ячейки SiC при этом практически не изменяются. Вследствие короткого времени выдержки (15 мин) при 2000 °С твердые растворы находятся в неравновесном состоянии. Прослеживается взаимосвязь состава и физико-механических свойств материалов на основе системы ZrB_2 -TaC-SiC: образцы составов ZTS2 и ZTS3 с относительно низким содержанием твердого раствора на основе ZrB_2 обладают более высокими $\sigma_{изг}$ и K_{1c} по сравнению с составом ZTS1, содержащим большее количество твердого раствора на основе ZrB_2 , вероятно, более хрупкого, чем твердый раствор на основе TaC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-53-18014 Болг_а) с использованием оборудования инженерингового центра СПбГТИ (ТУ).

Библиографический список

1. **Fahrenholtz, W. G.** Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // Scripta Mater. — 2017. — Vol. 129. — P. 94–99.
2. **Андреевский, Р. А.** Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты / Р. А. Андреевский // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310.
3. **Andrievski, R. A.** High-melting-point compounds: new approaches and new results / R. A. Andrievski // Physics-Uspokhi. — 2017. — Vol. 60, № 3. — P. 276.
4. **Simonenko, E. P.** Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / E. P. Simonenko, D. V. Sevast'yanov, N. P. Simonenko [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2013. — Vol. 58, № 14. — P. 1669–1693.
5. **Talmy, I. G.** Synthesis, processing and properties of TaC-TaB₂-C ceramics / I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, M. M. Opeka // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 2253–2263.
6. **Guo, S. Q.** Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB₂-SiC composites / S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 6. — P. 1279–1285.
7. **Shabalyn, I. L.** Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodulus ceramics based on group 4 transition metal carbides / I. L. Shabalyn, Y. Wang, A. V. Kryukin [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2010. — Vol. 109, № 7. — P. 405–415.
8. **Medri, V.** Comparison of ZrB₂-ZrC-SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot pressing / V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2005. — Vol. 7, № 3. — P. 159–163.
9. **Popov, O.** Structure formation of TiB₂-TiC-B₄C-C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing / O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2017. — Vol. 64. — P. 106–112.
10. **Sciti, D.** Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol. % TaSi₂ or MoSi₂ / D.

- Sciti, L. Silvestroni, S. Guicciardi, D. Dalle Fabbriche, A. Bellosi // J. Mater. Res. — 2009. — Vol. 24, № 6. — С. 2056–2065.
10. **Ghaffari, S. A.** Spark plasma sintering of TaC-HfC UHTC via disilicides sintering aids / S. A. Ghaffari, M. A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, H. Mandal // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 8. — P. 1479–1484.
11. **Соколов, П. С.** Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB_2 -SiC: получение и основные свойства / П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 33–39.
12. **Sokolov, P. S.** Ultrahigh-temperature ceramic based on ZrB_2 -SiC: preparation and main properties / P. S. Sokolov, A. V. Arakcheev, I. L. Mikhail'chik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 46–52.
13. **Inoue, R.** Initial oxidation behaviors of ZrB_2 -SiC-ZrC ternary composites above 2000 °C / R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota, Y. Kogo, K. Goto // J. Alloys Compd. — 2018. — Vol. 731. — P. 310–317.
14. **Arai, Y.** In-situ observation of oxidation behavior in ZrB_2 -SiC-ZrC ternary composites up to 1500 °C using high-temperature observation system / Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka, Y. Kogo, K. Goto // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2016. — Vol. 124, № 9. — P. 890–897.
15. **Kubota, Y.** Oxidation behavior of ZrB_2 -SiC-ZrC at 1700 °C / Y. Kubota, H. Tanaka, Y. Arai [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, № 4. — P. 1187–1194.
16. **Akin, I.** Mechanical and oxidation behavior of spark plasma sintered ZrB_2 -ZrC-SiC composites / I. Akin, G. Goller // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2012. — Vol. 120, № 1400. — P. 143–149.
17. **Wang, Z.** The oxidation behaviors of a ZrB_2 -SiC-ZrC ceramic / Z. Wang, Z. Wu, G. Shi // Solid State Sciences. — 2011. — Vol. 13, № 3. — P. 534–538.
18. **Wu, Z.** Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of the ZrB_2 -SiC-ZrC ceramic / Z. Wu, Z. Wang, G. Shi, J. Sheng // Composites Science and Technology. — 2011. — Vol. 71, № 12. — P. 1501–1506.

18. **Wu, H.** Fabrication and properties of 2D C/C–ZrB₂–ZrC–SiC composites by hybrid precursor infiltration and pyrolysis / *H. Wu, C. Xie, W. Zhang* [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. — 2013. — Vol. 112, № 6. — P. 366–373.
19. **Li, L.** Preparation and properties of 2D C/SiC–ZrB₂–TaC composites / *L. Li, Y. Wang, L. Cheng, L. Zhang* // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37, № 3. — P. 891–896.
20. **Ren, X.** Ultra-high temperature ceramic TaB₂–TaC–SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites / *X. Ren, H. Li, Q. Fu, K. Li* // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 7. — P. 9419–9425.
21. **Орданьян, С. С.** О строении систем SiC–B₄C–MeⁿB₂ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / *С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, Д. П. Данилович, Ю. П. Удалов* // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2016. — № 4. — С. 41–50.
- Ordanyan, S. S.** Revisiting the Structure of SiC–B₄C–MeⁿB₂ systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / *S. S. Ordanyan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Yu. P. Udalov* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 545–551.
22. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / *S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov* [et al.] // *Advances in Science and Technology*. — 2014. — Vol. 89. — С. 47–56.
23. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе ZrC–ZrB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод* // *Порошковая металлургия*. — 1975. — № 5 (149). — С. 61–64.
- Ordanyan, S. S.** Reactions in the system ZrC–ZrB₂ / *S. S. Ordanyan, V. I. Unrod* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1975. — Vol. 14, № 5. — С. 393–395.
24. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе TaC–TaB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод, В. С. Полищук, Н. М. Сторонкина* // *Порошковая металлургия*. — 1976. — № 9 (165). — С. 40–43.
- Ordanyan, S. S.** Reactions in the system TaC–TaB₂ / *S. S. Ordanyan, V. I. Unrod, V. S. Polishchuk, N. M. Storonkina* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1976. — Vol. 15, № 9. — P. 692–695.
25. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе HfC–HfB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод, А. Е. Луценко* // *Неорганические материалы*. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 546, 547.
26. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах M^{IV}VC–M^{IV}VB₂ / *С. С. Орданьян* // *Неорганические материалы*. — 1980. — Т. 16, № 8. — С. 1407–1411.
27. **Cedillos-Barraza, O.** Investigating the highest melting temperature materials: a laser melting study of the TaC–HfC system / *O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis* [et al.] // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — Article 37962.
28. **Jackson, H. F.** Laser melting of spark plasma-sintered zirconium carbide: thermophysical properties of a generation IV very high-temperature reactor material / *H. F. Jackson, D. J. Daniel, W. J. Clegg* [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2010. — Vol. 7, № 3. — P. 316–326.
29. **Manara, D.** The ZrC–C eutectic structure and melting behaviour: a high-temperature radiance spectroscopy study / *D. Manara, H. F. Jackson, C. Perinetti-Casoni* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 7. — P. 1349–1361.
30. **Shabalin, I. L.** Carbon (Graphene/Graphite) / *I. L. Shabalin* // *Ultra-High Temperature Materials I*. — Springer, Dordrecht, 2014. — P. 7–235.
31. **Savvatimskiy, A. I.** Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003) / *A. I. Savvatimskiy* // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43, № 6. — P. 1115–1142.
32. **Zhang X.** Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics / *X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz* // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2009. — Vol. 501, № 1/2. — P. 37–43.
33. **Sorrell, C. C.** Mechanical properties of ZrC–ZrB₂ and ZrC–TiB₂ directionally solidified eutectics / *C. C. Sorrell, V. S. Stubican, R. C. Bradt* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1986. — Vol. 69, № 4. — P. 317–321.
34. **Sorrell, C. C.** Directional solidification of (Ti, Zr) carbide – (Ti, Zr) diboride eutectics / *C. C. Sorrell, H. R. Beratan, R. C. Bradt, V. S. Stubican* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1984. — Vol. 67, № 3. — P. 190–194.
35. **Bogomol, I.** The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆–ZrB₂ composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, Y. Nesterenko* [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2011. — Vol. 509, № 20. — P. 6123–6129.
36. **Castle, E.** Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides / *E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso* [et al.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, № 1. — Article 8609.
37. **Dusza, J.** Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb) C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level / *J. Dusza, P. Švec, V. Girman* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 38, № 12. — P. 4303–4307.
38. **Simonenko, E. P.** Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology / *E. P. Simonenko, N. A. Ignatov, N. P. Simonenko* [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2011. — Vol. 56, № 11. — P. 1681–1687.
39. **Zeng, Y.** Ablation-resistant carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for oxidizing environments up to 3,000 °C / *Y. Zeng, D. Wang, X. Xiong* [et al.] // *Nature Communications*. — 2017. — Vol. 8. — Article 15836.
40. **Hong, Q. J.** Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations / *Q. J. Hong, A. van de Walle* // *Phys. Rev. B. Condens. Mater.* — 2015. — Vol. 92, № 2. — P. 020104.
41. **Arblaster, J.** Solution to highest melting point challenge / *J. Arblaster* // *Analytical and bioanalytical chemistry*. — 2015. — Vol. 407, № 22. — Article 6589.
42. **Kau, C. M.** Ползучесть сплавов систем ZrC–ZrB₂ и TiC–TiB₂ при сжатии / *С. М. Кау, С. С. Орданьян, В. И. Унрод* // *Порошковая металлургия*. — 1981. — № 12 (228). — С. 70–75.
- Kats, S. M.** Compressive creep of alloys of the ZrC–ZrB₂ and TiC–TiB₂ systems / *S. M. Kats, S. S. Ordanyan, V. I. Unrod* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1981. — Vol. 20, № 12. — С. 886–890.
43. **Smith, C. J.** Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf₂Ta_{1-x}C / *C. J. Smith, X. X. Yu, Q. Guo* [et al.] // *Acta Mater.* — 2018. — Vol. 145. — P. 142–153.
44. **Wang, X. G.** Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions / *X. G. Wang, J. X. Liu, Y. M. Kan* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32, № 8. — P. 1795–1802.
45. **Wang, Y.** Oxidation behavior of ZrB₂–SiC–TaC Ceramics / *Y. Wang, B. Ma, L. Li, L. An* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 95, № 1. — P. 374–378.
46. **Demirskiy, D.** High-strength TiB₂–TaC ceramic composites prepared using reactive spark plasma consolidation / *D. Demirskiy, T. Nishimura, Y. Sakka, O. Vasylykiv* // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 1298–1306.
47. **Данилович, Д. П.** Система SiC–TiC–TiB₂ как основа керамоматричных композиционных материалов / *Д. П. Данилович, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян* // *Вопросы материаловедения*. — 2009. — № 4. — С. 42–47.
48. **ГОСТ 20019–74.** Сплавы твердые спеченные. Метод определения предела прочности при поперечном изгибе (с изменениями № 1, 2, 3). — Введ. 01.01.1976. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 49 с.
49. **Liu, J. X.** Pressureless sintering of tantalum carbide ceramics without additives / *J. X. Liu, Y. M. Kan, G. J. Zhang* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 93, № 2. — P. 370–373.
50. **Rezaei, F.** Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide / *F. Rezaei, M. G. Kakroudi, V. Shahedifar* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 4. — P. 3489–3494. ■

Получено 13.08.18

© Д. Д. Несмелов, И. Д. Шабалин, А. С. Лысенков, С. С. Орданьян, 2018 г.

К. т. н. **С. Н. Перевислов**^{1,2} (✉), **М. В. Томкович**³,
К. т. н. **А. С. Лысенков**⁴

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

⁴ ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3:661.665.1

ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С РАЗНЫМИ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Получены карбидкремниевые материалы методом жидкофазного спекания с добавками 5–20 мас. % оксидов при 1860–2100 °С. Максимальный уровень физико-механических свойств достигнут на SiC-материале с добавкой 20 мас. % трехкомпонентной эвтектической композиции в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃. Жидкофазно-спекенные материалы с 15 мас. % трехкомпонентных оксидов по уровню механических характеристик превосходят реакционно-спекенные и твердофазно-спекенные и приближаются к показателям горячепрессованных материалов.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, алюмоиттриевый гранат, магнезиальная шпинель, физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе SiC широко применяются как конструкционные для многих областей техники из-за высокой прочности и твердости, хорошей стойкости к окислению и сопротивления термическому удару, а также возможности сохранения уровня механических свойств при высоких температурах [1]. Из материалов на основе SiC получают огнеупорные изделия, полупроводниковые и высокотемпературные материалы, броневые и износостойкие изделия и др. SiC относится к соединениям, обладающим сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Высокоплотные матери-

алы можно получать методом реакционной пропитки жидким кремнием пористой заготовки и горячим прессованием, однако оптимальным по производительности, себестоимости продукции, уровню механических характеристик получаемых материалов является метод жидкофазного спекания с применением оксидных добавок [2]. Одним из важнейших условий данного процесса является снижение температуры появления жидкой фазы, при условии ее минимальной вязкости и хорошей смачиваемости поверхности частиц SiC [3, 4]. Наиболее перспективными добавками, обеспечивающими при термообработке образование расплава и проведение спекания по жидкофазному механизму, являются Al₂O₃, Y₂O₃ и MgO. Однако при использовании индивидуальных оксидов SiC при температурах, обеспечивающих жидкофазное спекание, начинает взаимодействовать с оксидами с образованием газообразных продуктов (CO, SiO и др.). Попытки получения плотных материалов пористостью <5 % при жидкофазном спекании SiC с индиви-



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

дуальными оксидами не дают положительных результатов [5–7]. Высокую устойчивость оксидных компонентов при взаимодействии с SiC можно обеспечить при условии образования ими стабильных многокомпонентных оксидных соединений, например при взаимодействии Y_2O_3 и Al_2O_3 — алюмоиттриевый гранат [8–10], MgO и Al_2O_3 — магнезиальная шпинель [11]. Их большая стабильность в контакте с SiC по сравнению с индивидуальными оксидами объясняется, вероятнее всего, присутствием дополнительной энергии связи, повышающей устойчивость оксидов. Применение SiO_2 как оксидного активатора, например в качестве муллита, затруднено из-за высокой вязкости его расплава [12]. Оксидная пленка на поверхности каждой частицы SiC способствует смачиванию оксидным расплавом зерен SiC с малым значением краевого угла смачивания. Используя в качестве среды спекания CO [13] или различные «засыпки» из порошков SiC с добавками оксидов [14], удается частично уменьшить при спекании испарение компонентов и получить достаточно плотные материалы (98,0 % от теоретической плотности). Немаловажными являются размерная составляющая исходных оксидных порошков, их количество и распределение по объему материала. В работах [15–21] показано, что материалы на основе порошков α - и β -SiC с добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 (в соотношении алюмоиттриевого граната) спекаются до высокой плотности (98,0–99,0 % от теоретической) при относительно низкой температуре (1850–2000 °C).

В системе Y_2O_3 – Al_2O_3 зафиксированы 3 модификации: $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (фаза граната YAG) кубической сингонии с соотношением компонентов 37,5 мол. % Y_2O_3 и 62,5 мол. % Al_2O_3 и температурой плавления (1920 ± 10) °C; $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (фаза перовскита) ромбической сингонии и моноклинная фаза $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$. Фазы $Y_3Al_5O_9$ и $YAlO_3$ нестабильны при температурах ≤ 1000 °C. В системе MgO – Al_2O_3 формируется одно соединение — магнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$ (температура плавления (2105 ± 5) °C) с широкой областью гомогенности от 38 до 89 мол. % MgO .

В системе MgO – Y_2O_3 – Al_2O_3 [22, 23] установлены 4 двойные эвтектические точки на линиях квазибинарных разрезов MgO – $Y_4Al_2O_9$ (1790 °C), MgO – $YAlO_3$ (1740 °C), $YAlO_3$ – $MgAl_2O_4$ (1760 °C) и $Y_3Al_5O_{12}$ – $MgAl_2O_4$ (1775 °C — MYA). Оксиды в со-

отношении, соответствующем составу эвтектики MYA, расположенной по разрезу стабильных соединений алюмоиттриевый гранат – магнезиальная шпинель, использовали в качестве активирующей добавки при жидкофазном спекании SiC-материалов.

Цель работы — изучение физико-механических характеристик высокоплотной керамики на основе SiC, полученной методом жидкофазного спекания с добавками оксидов YAG, MA и MYA.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали порошок α -SiC производства АО «Волжский абразивный завод», измельченный в планетарной мельнице до размера частиц 0,8 мкм, следующего химического состава, мас. %: $Si_{общ}$ 69,22, $Si_{своб}$ 0,11, $C_{общ}$ 29,81, $C_{своб}$ 0,36, $O_{общ}$ 0,40, Fe_2O_3 0,10. Порошки MgO , Y_2O_3 и Al_2O_3 классификации ч., используемые в качестве спекающих добавок, имели размер частиц 0,6, 0,8 и 1,2 мкм. Применяемые оксидные компоненты соответствовали составу YAG, MA и MYA. Для изучения влияния активирующих добавок на уплотнение материала при спекании и его механические свойства выбраны 4 состава с разной концентрацией оксидных добавок (5–20 мас. %). Расчетные плотности выбранных композиций приведены в табл. 1.

Оксиды в необходимом соотношении, соответствующем составу YAG, MA и MYA, и порошок α -SiC (см. табл. 1) перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч в среде этилового спирта, в качестве пластифицирующей добавки использовали 2 %-ный водный раствор органических связующих. Гомогенную суспензию сушили при 60–70 °C до влажности 3–5 % с последующей протиркой – грануляцией порошка через сито с размером ячейки 100 мкм. Из гранулированной шихты методом полусухого одностороннего формования прессовали прямоугольные образцы размером 6×6×60 мм при давлении 100 МПа. Отформованные образцы сушили до нулевой влажности, затем помещали в графитовый контейнер с засыпкой из порошка SiC крупной фракции (60–100 мкм). В SiC-засыпку добавляли 2 % оксидов с целью уменьшения испарения оксидных добавок из образцов при спекании. Образцы спекали в высокотемпературной вакуумной печи

Таблица 1. Концентрация компонентов и теоретическая плотность ρ_T SiC-керамики, легированной оксидными добавками*

Концентрация компонентов, мас. %		$\rho_{теор}$, г/см ³	Концентрация компонентов, мас. %		$\rho_{теор}$, г/см ³	Концентрация компонентов, мас. %		$\rho_{теор}$, г/см ³
α -SiC	YAG		α -SiC	MA		α -SiC	MYA	
95	5	3,26	95	5	3,23	95	5	3,24
90	10	3,30	90	10	3,27	90	10	3,30
85	15	3,34	85	15	3,30	85	15	3,32
80	20	3,38	80	20	3,33	80	20	3,35

* Температура спекания составов, °C: α -SiC + YAG 1930, α -SiC + MA 2100, α -SiC + MYA 1860.

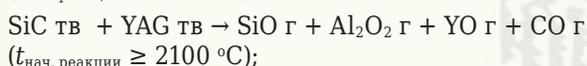
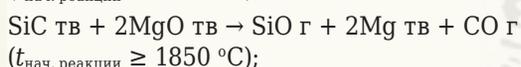
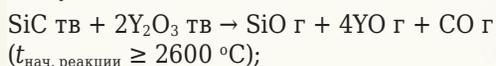
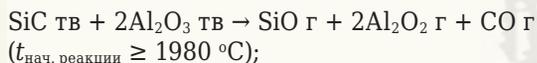
СШВЭ 1,25/25 с графитовыми нагревателями и футеровкой в атмосфере особо чистого Ar при (2100 ± 10) °C для материалов SiC + MA, (1930 ± 10) °C для материалов SiC + YAG и (1860 ± 10) °C для материалов SiC + MYA с выдержкой при конечной температуре 1 ч. Температуры спекания для материалов на основе SiC с разными спекающими добавками выбраны исходя из результатов анализа технической литературы [11, 23].

Массу образцов измеряли до и после спекания для расчета потери массы Δm . Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр). Исследование линейной усадки Δl при спекании проводили на высокотемпературном dilatометре DIL 402 C. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ определяли на разрывной машине AG-300kNX фирмы Shimadzu, модуль упругости $E_{упр}$ — резонансным методом на установке Звук-230. Определение твердости по Виккерсу HV и трещиностойкости K_{Ic} проводили по методу индентирования пирамидой Виккерса на твердомере ТП-7р-1. Исследования микроструктуры поверхности и фрактограмм образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Quanta 200, оснащенный рентгеновским микроанализатором EDAX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для использования оксидов в качестве спекающих добавок необходимо, чтобы они хорошо смачивали поверхность SiC-частиц и не вступали с ними во взаимодействие с образованием летучих веществ или новых стабильных соединений.

При взаимодействии SiC с оксидами MgO, Y_2O_3 и Al_2O_3 возможны следующие основные реакции:



Индивидуальные оксиды MgO, Y_2O_3 и Al_2O_3 менее устойчивы в контакте с SiC, чем стабильные соединения YAG, MA и MYA, стойкие до 2100, 2230 и 2050 °C соответственно. Температуры начала возможного взаимодействия между SiC и оксидными соединениями выше температур

жидкофазного спекания SiC-материалов с добавкой данных оксидов, что снижает Δm при спекании и позволяет получить плотные материалы.

Для успешного жидкофазного спекания важным моментом является хорошее смачивание частиц SiC оксидным расплавом. При хорошей смачиваемости жидкостью твердой фазы силы поверхностного натяжения облегчают перестановку частиц и дальнейшее уплотнение материала. Если количества оксидов, вводимых в состав исходного SiC-материала, достаточно для заполнения всего объема пор, то уплотнение материала проходит в соответствии со следующим правилом: твердая фаза растворяется в жидкости, образуя твердый раствор с высоким химическим потенциалом, частицы SiC диффундируют через жидкость и осаждаются на других зернах, обладающих более низким химическим потенциалом. На третьем этапе жидкофазного спекания уплотнение замедляется из-за увеличения пути диффузии и преобладания механизма оствальдовского укрупнения зерен, по которому малые зерна SiC растворяются в жидкости, насыщают расплав и осаждаются на поверхности больших зерен SiC, укрупняя их [24]. Поэтому преобладающим механизмом жидкофазного спекания является граничное растворение зерен – диффузия – перекристаллизация [24, 25]. Это означает, что для успешного жидкофазного спекания, приводящего к значительному уплотнению, не требуется большой растворимости твердого вещества в жидкой фазе.

По данным смачиваемости SiC оксидами, полученным по методу «лежащей капли», краевой угол смачивания YAG подложки из SiC составил 10–12 град, MYA подложки из SiC 5–7 град [26]. Меньший краевой угол смачивания, более низкая температура спекания SiC-материалов с добавкой MYA позволяют прогнозировать лучшую уплотняемость, меньшую Δm и, как следствие, повышенный уровень механических характеристик спеченной керамики.

На рис. 1, а представлены графики зависимости значений Δl , определенных по dilatометрическим кривым, при спекании SiC-материала от концентрации активирующих добавок. Интенсивность уплотнения SiC зависит от состава оксидной добавки. При увеличении температуры повышается объемная доля жидкой фазы, что облегчает уплотнение SiC частиц при спекании.

Образование газообразных продуктов (SiO, Al_2O_3 , YO, CO и др.) при спекании может приводить к формированию пор и снижению плотности керамики. Увеличение концентрации спекающих добавок приводит к повышению испарения оксидов (рис. 1, б) и росту вероятности прохождения реакции между ними и SiC. Таким образом, при спекании SiC-материалов с добавкой оксидов более 20 мас. % при увеличении Δl плотность SiC линейно не будет повышаться, что говорит об определенном пороге, выше которого

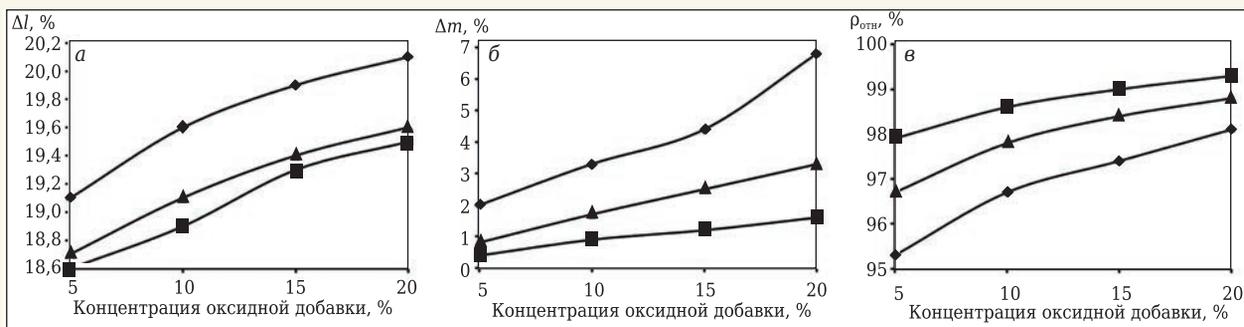


Рис. 1. Зависимость Δl (а), Δm (б) и $\rho_{отн}$ (в) от концентрации спекающих добавок в SiC-материале: \blacktriangle — SiC + YAG; \blacklozenge — SiC + MA; \blacksquare — SiC + MYA

уплотнить порошковые материалы крайне сложно. Для керамики SiC + MYA, спекающейся при более низкой температуре характерна меньшая Δm (см. рис. 1, б), что положительно сказывается на плотности $\rho_{отн}$ материала с добавкой 20 мас. % MYA, достигая значения $(99,3 \pm 0,1)$ % (рис. 1, в).

На величину $E_{упр}$ материалов влияет наличие дефектов (неплотностей, микротрещин, пор и др.). Поскольку оксиды характеризуются меньшей $E_{упр}$, то при повышении их содержания в составе материала $E_{упр}$ уменьшается (рис. 2, а). Небольшое увеличение $E_{упр}$ SiC-материала с 10 мас. % оксидов связано, вероятнее всего, с значительным повышением $\rho_{отн}$ (см. рис. 1, в).

Высокая пористость материала SiC + MA негативно влияет на механические свойства, в частности снижает $E_{упр}$ материалов (см. рис. 2, а).

Прочностные свойства спеченных материалов, так же как упругие характеристики, зависят от количества оксидной фазы и плотности. Значения $\sigma_{изг}$ материала SiC + 20 мас. % MYA, спеченного при оптимальной температуре (1860 °C), (660 ± 10) МПа, что выше $\sigma_{изг}$ материала SiC + 20 мас. % YAG, равного (580 ± 10) МПа, и существенно выше $\sigma_{изг}$ материала SiC + 20 мас. % MA, составляющего (500 ± 10) МПа. Это, вероятнее всего, связано с взаимодействием компонентов SiC и MeO при ≥ 1900 °C и худшей смачиваемостью поверхности SiC расплавами YAG и MA (рис. 2, б).

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость K_{Ic} , которая также зависит от ρ и дефектов структуры (пористости) в объеме материала. При увеличении количества оксидов объемное количество пор в материале снижается, повышая его ρ и уменьшая вероятность распространения локальных трещин (рис. 3, а).

Большое количество оксидов, выступающих как цементирующая фаза, являются барьером распространению трещин. Однако при содержании оксидной добавки более 15 мас. % путь трещины уменьшается, тем самым снижая K_{Ic} (см. рис. 3, а). Максимальная K_{Ic} $(6,5 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2} достигнута на материале SiC + 15 мас. % MYA.

Различия ТКЛР SiC и оксидной добавки может приводить к возникновению на их границах

растягивающих напряжений, что способствует образованию микротрещин до зарождения магистральной трещины. Эти микротрещины рассеивают энергию деформации и снижают интенсивность магистральной трещины, увеличивая тем самым материала.

Твердость HV материалов определяется как аддитивная величина между твердостями входящих в нее фаз, поэтому при высоком содержании оксидов, имеющих меньшую твердость, чем зерна SiC, HV снижается. При концентрации оксидов в составе SiC-материалов более 20 мас. % HV резко снижается и определяется в большей степени твердостью межзеренной фазы (рис. 3, б). В составах с малым содержанием оксидов (≤ 5 мас. %) упругая деформация частиц материала также может приводить к повышению HV . Аналогичная закономерность проявляется в

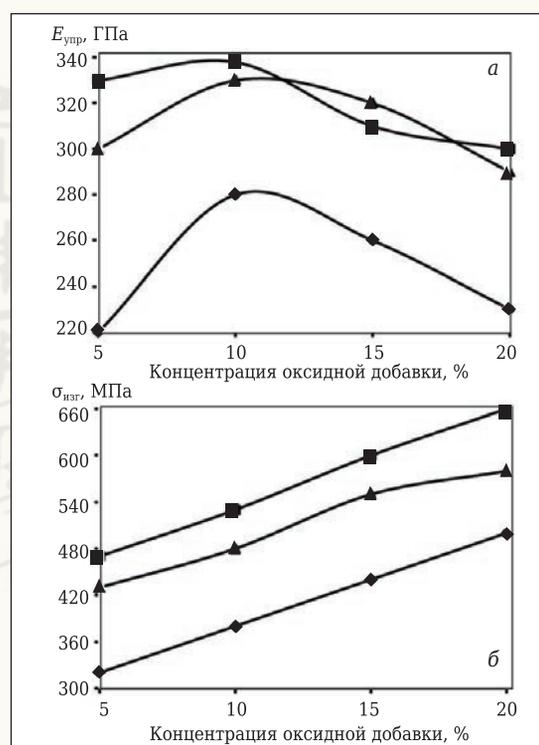


Рис. 2. Зависимость $E_{упр}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) от концентрации спекающих добавок в SiC-материале: \blacktriangle — SiC + YAG; \blacklozenge — SiC + MA; \blacksquare — SiC + MYA

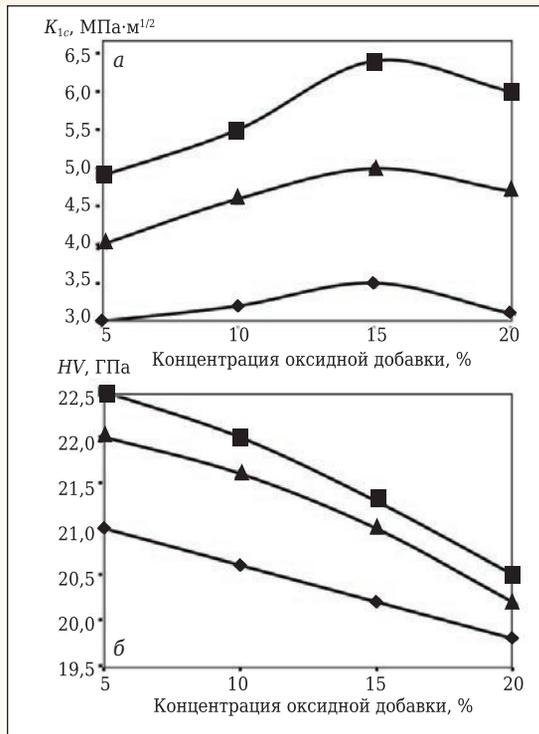


Рис. 3. Зависимость K_{1c} (а) и HV (б) от концентрации спекающих добавок в SiC-материале: ▲ — SiC + YAG; ◆ — SiC + MA; ■ — SiC + MYA

SiC-материалах, полученных твердофазным спеканием с добавками В-С, В₄С, Al-В и др. [27].

Высокие механические свойства жидкофазно-спекенных материалов обеспечиваются правильным выбором температуры спекания, использованием исходных высокодисперсных порошков и равномерным распределением оксидных спекающих добавок по объему материала (рис. 4). Более низкий уровень механических свойств SiC-материалов с добавкой магнизиальной шпинели связан с повышенной пористостью

и большим размером зерен SiC, что обусловлено более высокой температурой спекания.

Трещины в материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму по межзеренной оксидной связке, огибая SiC-зерна (рис. 5). Исключение могут составлять материалы с небольшим содержанием оксидных добавок (<5 мас. %), где при спекании идет как жидкофазное взаимодействие, так и контактное спекание частиц SiC, обедненных оксидным расплавом [28]. Также транскристаллитному разрушению подвергаются материалы, армированные волокнами и нитевидными кристаллами [29].

Сравнивая свойства полученных материалов со свойствами стандартной керамики на основе SiC (табл. 2), можно сделать вывод, что жидкофазно-спекенные материалы с 15 мас. % MYA по уровню механических характеристик превосходят реакционно-спекенные [30] и твердофазно-спекенные [27] и приближаются к показателям горячепрессованных материалов [31].

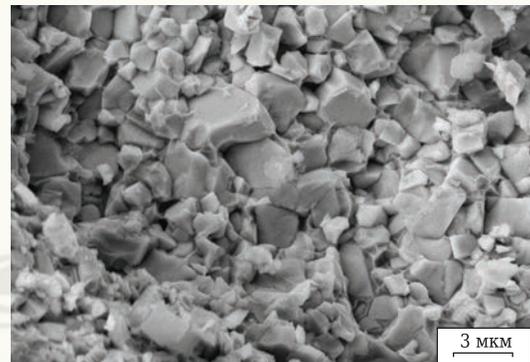


Рис. 5. Фрактограмма материала состава 85 мас. % SiC + 15 мас. % MYA

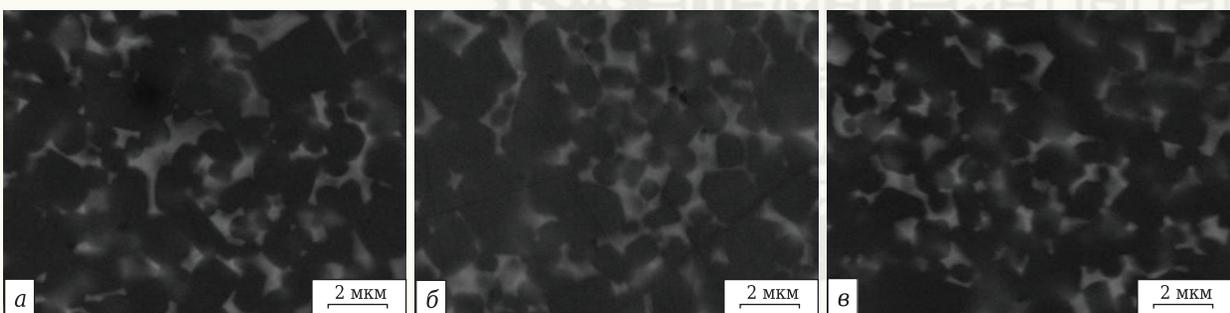


Рис. 4. Микроструктура жидкофазно-спекенного SiC с добавками 15 мас. % оксидов YAG (а), MA (б) и MYA (в)

Таблица 2. Механические свойства керамики на основе SiC

Количество добавок, мас. %	Температура спекания, °С	Метод получения	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Без добавки	1600	Реакционное спекание	400	3,5	20,0
5 % YAG	1850	Горячее прессование	650	7,0	23,0
15 % MYA	1860	Жидкофазное спекание	600	6,5	21,4
3 % (В + С)	2100	Твердофазное спекание	450	3,0	24,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-механические свойства материалов на основе SiC, полученных методом жидкофазного спекания с разными активирующими добавками: алюмоиттриевым гранатом, магнезиальной шпинелью и трехкомпонентной эвтектической композицией в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃. Оптимальным количеством активирующей добавки является 10–15 мас. %, уменьшение которой приводит к неполному смачиванию оксидами поверхности SiC и, как следствие, к снижению уровня механических характеристик. Увеличение концентрации оксидной добавки >20 мас. % приводит к уменьшению твердости ма-

териала. Материалы состава 80 мас. % SiC + 20 мас. % MҮA достигают максимального уровня механических характеристик ($\sigma_{\text{изг}} = (660 \pm 10)$ МПа, $K_{1c} = (6,0 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, $HV = (20,5 \pm 0,2)$ ГПа). Применение в качестве активирующей добавки магнезиальной шпинели нецелесообразно из-за высокой температуры спекания материалов, заметного испарения оксидов и, как следствие, низкого уровня физико-механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант Мол_а 18-33-00383).

Библиографический список

1. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — UK, Worcester : Enceram. Menith Wood, 2011. — 331 p.
2. **Prabhakaran, P. V.** Silicon carbide wires of nano to sub-micron size from phenol-furfuraldehyde resin / P. V. Prabhakaran, K. J. Sreejith, B. Swaminathan [et al.] // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44, № 2. — P. 528–533.
3. **Gomez, E.** Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ / E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. J. Castro // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 9. — P. 2895–2903.
4. **Kumar, B. V. M.** Effect of additive composition on microstructure and mechanical properties of SiC ceramics sintered with small amount of Re₂O₃ (Re: Sc, Lu, Y) and AlN / B. V. M. Kumar, M.-H. Roh, Y.-W. Kim [et al.] // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44. — P. 5939–5943.
5. **Suzuki, K.** Effects of sintering atmosphere on grain morphology of liquid-phase-sintered SiC with Al₂O₃ additions / K. Suzuki, M. Sasaki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 1611–1618.
6. **Ihle, J.** Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: I. Interaction between Al₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 987–995.
7. **Ihle, J.** Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: II. Interaction between Y₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 997–1003.
8. **Cheong, D. I.** Effects of isothermal annealing on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramics hot-pressed with Y₂O₃ and Al₂O₃ additions / D. I. Cheong, J. Kim, S.-J. L. Kang // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 1321–1327.
9. **Ihle, J.** Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: III. Interaction between Al₂O₃–Y₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 1005–1013.
10. **Kovalčikova, A.** Effect of the heat treatment on the fracture toughness and r-curve behaviour of silicon carbide sintered with Al₂O₃ and Y₂O₃ / A. Kovalčikova, J. Dusza // Powder Metallurgy Progress. — 2008. — Vol. 8, № 4. — P. 299–303.
11. **Перевислов, С. Н.** Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC

- керамики / С. Н. Перевислов, В. Д. Чулов, М. В. Томкович // Вопросы материаловедения. — 2011. — № 1. — С. 123–129.
12. **Park, Y.** Endothermic reactions between mullite and silicon carbide in an plasma environment / Y. Park, M. J. McNallan, D. P. Butt // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 1. — P. 233–237.
13. **Baud, S.** High temperature sintering of SiC with oxide additives (IV) / S. Baud, F. Thevenot, C. Chatillon // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 1. — P. 29–36.
14. **Pujar, V. V.** Densification of liquid-phase-sintered silicon carbide / V. V. Pujar, R. P. Jensen, N. P. Padture // J. Mater. Sci. Lett. — 2000. — Vol. 19. — P. 1011–1014.
15. **Farries, P. M.** Quantitative assessment of sintering behavior of silicon carbide with additions of alumina and yttria / P. M. Farries, E. Bullock, R. D. Rawlings // J. Mater. Sci. Lett. — 1999. — Vol. 18, № 21. — P. 1727–1730.
16. **Sciti, D.** Production and characterization of silicon carbide by liquid-phase sintering / D. Sciti, A. Bellosi // Int. Ceram. J. — 2000. — Vol. 18, № 2. — P. 35–39.
17. **Foster, D.** The use of MgO as a densification aid for альфа-SiC / D. Foster, D. P. Thompson // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 16. — P. 2823–2831.
18. **Guangjiang, Y.** Preparation of silicon carbide with high properties / Y. Guangjiang, Zh. Yang, Ch. Daming, B. Li // J. Mater. Sci. Technol. — 2001. — Vol. 17, № 1. — P. 53, 54.
19. **Wang, G.** Effect of Y₂O₃ and total oxide addition on mechanical properties of pressureless sintered β-SiC / G. Wang, V. D. Krstic // J. Mater. Sci. Technol. — 2003. — Vol. 19, № 3. — P. 193–196.
20. **Balbo, A.** Pressureless liquid phase sintering of silicon carbide in function of the powders characteristics / A. Balbo, D. Sciti, A. Bellosi // Int. Ceram. J. — 2004. — Vol. 22, № 4. — P. 33–37.
21. **Borrero-Lopez, O.** Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase sintered α-SiC / O. Borrero-Lopez, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, N. P. Padture // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 2521–2527.
22. **Roh, M.-H.** Effect of hot-forging on mechanical properties of silicon carbide sintered with Al₂O₃–Y₂O₃–MgO / M.-H. Roh, W. Kim, Y.-W. Kim, M.-H. Choi // Met. Mater. Int. — 2010. — Vol. 16, № 6. — P. 891–894.
23. **Перевислов, С. Н.** Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного

спекания в системе компонентов $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ / С. Н. Перевислов, В. Д. Чупов, С. С. Орданьян [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 4/5. — С. 8–14.

24. **Sigl, L. S.** Core/rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide / L. S. Sigl, H. J. Kleebe // J. Am. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76. — P. 773–776.

25. **Перевислов, С. Н.** Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками / С. Н. Перевислов // Стекло и керамика. — 2013. — № 7. — С. 34–38.

26. **Макаров, Н. А.** Изучение смачивания карбида кремния оксидными расплавами / Н. А. Макаров, М. А. Вартанян, О. В. Яровая, Е. Е. Назаров // Техника и технология силикатов. — 2016. — Т. 23, № 4. — С. 7–17.

27. **Sciti, D.** Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide / D. Sciti, A. Bellosy // J. Mater. Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 3849–3855.

28. **Jing-mei, M. A.** Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide composites / M. A. Jing-mei, Y. E. Feng, C. A. O. Yan-ge [et al.] // J. Zhejiang Univ-Sci. A. (Appl. Phys. & Eng.). — 2010. — Vol. 11, № 10. — P. 766–770.

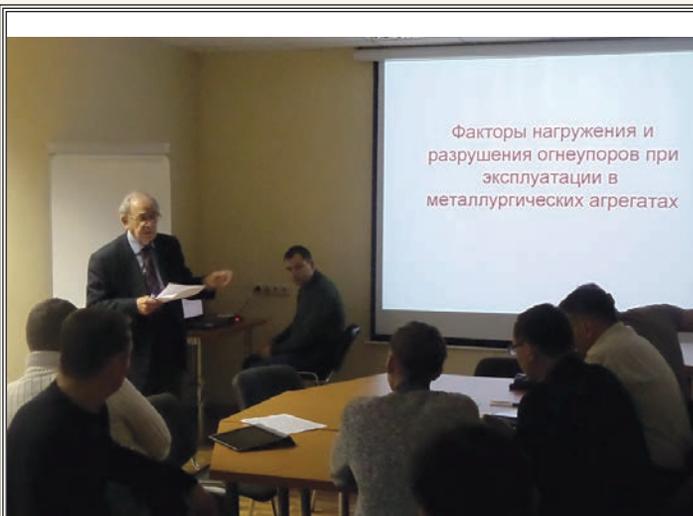
29. **Falk, L. K. L.** Imaging and microanalysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures / L. K. L. Falk // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 6655–6673.

30. **Fu, Z.** Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures / Z. Fu, L. Schlier, N. Travitzky, P. Greil // Mater. Sci. Eng., A. — 2013. — Vol. 560. — P. 851–856.

31. **Перевислов, С. Н.** Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG / С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, Д. Д. Тутов, М. В. Томкович // Неорганические материалы. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 206–211. ■

Получено 14.08.18

© С. Н. Перевислов, М. В. Томкович,
А. С. Лысенков, 2018 г.



Лекцию читает заслуженный деятель науки и техники РФ д. т. н. профессор С. А. Суворов

На ПАО «Северсталь» кафедрами химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и систем автоматизированного проектирования и управления СПбГТИ (ТУ) совместно с кафедрой функциональных систем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» при софинансировании Фонда инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО реализован проект по разработке и апробации программы повышения квалификации в области технологий производства и эксплуатации наноструктурных огнеупорных материалов металлургического назначения. Слушатели программы выполнили и успешно защитили выпускные аттестационные работы, посвященные решению актуальных проблем повышения эффективности конвертерного производства.



После защиты выпускных аттестационных работ



К. т. н. Д. Д. Несмелов¹ (✉), к. т. н. А. С. Лысенков², Д. П. Данилович¹,
Т. В. Коцарь¹, д. т. н. С. С. Орданьян¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3;54.05:546.271

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaV}_6\text{-TiV}_2$

Гетерофазные порошковые смеси системы $\text{CaV}_6\text{-TiV}_2$ синтезированы восстановлением смеси TiO_2 и CaCO_3 карбидом бора в вакууме в диапазоне 1400–1650 °С. Проведено реакционное горячее прессование по режиму 1600 °С (синтез в вакууме) – 1900 °С (прессование, Ar). В результате синтеза смеси $\text{CaV}_6\text{-TiV}_2$ в массовом соотношении 1:1 при 1650 °С и длительности изотермической выдержки 1 ч получена гетерофазная смесь, содержащая кристаллические фазы CaV_6 и TiV_2 , а также примесь остаточного V_4C (0,5 мас. %). Частицы порошка представляют собой зерна диаметром 1–3 мкм, содержащие две фазы — CaV_6 и TiV_2 в виде кристаллитов диаметром 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы.

Ключевые слова: гексаборид кальция CaV_6 , диборид титана TiV_2 , совместный синтез, карбид бора V_4C , гетерофазный порошок.

ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид кальция CaV_6 — один из наиболее легких тугоплавких боридов, обладающий ценным комплексом свойств. Благодаря наличию в кристаллической решетке жестких связей с высокой долей ковалентности его уровень твердости достаточно высок ($HV = 26,0\text{--}27,4$ ГПа), при этом плотность CaV_6 составляет 2,43–2,45 г/см³, что даже несколько ниже, чем у V_4C (2,52 г/см³), он стоек к воздействию различных агрессивных сред, а также обладает высоким сечением захвата тепловых нейтронов. Как показано в работах [1, 2], в композициях с тугоплавкими соединениями с более высоким модулем Юнга и низким уровнем деформации разрушения (например, TiV_2 , V_4C) CaV_6 выполняет роль слабой фазы. Такое сочетание компонентов обеспечивает повышение контактной прочности композиции за счет реализации специфических механизмов диссипации энергии ударника при внедрении, а также ограничения рекристаллизационного роста зерен каждой из фаз в процес-

се спекания (горячего прессования) вследствие взаимного «экранирования» диффузионных потоков.

Объемные композиционные материалы с участием CaV_6 сложно получать методом спекания без приложения давления, так как диффузионная подвижность атомов в решетке CaV_6 слабо проявляется даже при высоких температурах. Активировать массоперенос можно за счет приложения внешнего давления, например методом горячего прессования (SPS), в том числе с протеканием *in situ* синтеза [1–7].

В работе [3] показано, что при горячем прессовании гетерофазных смесей системы $\text{TiV}_2\text{-CaV}_6$ в кристаллической решетке TiV_2 растворяется около 2 % Ca. Формирующиеся при этом композиты обладают высокими физико-механическими характеристиками (например, для состава, содержащего 10 % CaV_6 , твердость и предел прочности при изгибе составляют 48 ГПа и 550 МПа соответственно). Поликристаллические объекты с участием CaV_6 , получаемые спеканием (горячим прессованием) порошковых гетерофазных смесей, могут проявлять немонотонный (с наличием выраженного максимума) характер концентрационных зависимостей своих свойств (в данном случае — твердость и прочность). Это характерно для систем с эвтек-



Д. Д. Несмелов
E-mail: dnesmelov@yandex.ru

тическим типом взаимодействия и особенно выражено у направленно закристаллизованных структур (V_4C-TiB_2 [8], LaB_6-MeB_2 [9] и др.). Однако данных об эвтектическом строении квазибинарного разреза CaB_6-TiB_2 (или, с учетом растворимости Ca, $CaB_6-Ti_xCa_{1-x}B_2$) в литературе нет.

Для достижения высоких значений свойств спеченного материала необходимо обеспечить условия формирования структуры без концентрационных отклонений, с высокой степенью однородности по фазовому и фракционному составу. Одна из ключевых задач при получении гетерофазных смесей тугоплавких высокотвердых соединений для создания композиционных керамик на их основе — обеспечение высокодисперсного состояния и равномерного распределения частиц различных фаз в объеме смеси. Сложность достижения гомогенного распределения в объеме частиц высокотвердых CaB_6 и TiB_2 традиционными способами, например механическим измельчением, вызывает необходимость поиска доступных способов их совместно синтеза.

В настоящей работе осуществлен совместный синтез гетерофазной смеси CaB_6-TiB_2 . Цель совместного синтеза — получение гетерофазной порошковой смеси с более равномерным распределением двух фаз в объеме по сравнению с механическим смешением и совместным помолом высокотвердых боридов, а также их взаимное насыщение еще на этапе синтеза.

В литературе описывается достаточно широкий спектр различных методов синтеза CaB_6 (в том числе в нанокристаллическом состоянии): электролиз в расплавах солей [10, 11], синтез сжиганием [12, 13], механосинтез [14] и др. Доступность исходных компонентов и низкое содержание примесей в конечном продукте являются преимуществами методов синтеза, связанных с твердофазным высокотемпературным карботермическим восстановлением $CaCO_3$ с использованием различных источников бора (элементарного B, B_2O_3 , H_3BO_3 , V_4C) [15–22]. Методы синтеза TiB_2 разработаны еще более обширно: непосредственное взаимодействие элементарных Ti и B [23], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [24, 25], механосинтез [26], боро-боро-карботермическое восстановление [27, 28], получение наночастиц TiB_2 разложением $Ti(BH_4)_3$ [29, 30], совместный синтез TiB_2 с такими соединениями, как TiC [31, 32], SiC [33] и V_4C [34, 35].

В настоящем исследовании в качестве исходных компонентов для синтеза использовали смесь $CaCO_3$, TiO_2 и порошка V_4C микронного размера. Эффективность измельчения и перемешивания исходной реакционной смеси в данном случае повышается за счет более легкого разрушения частиц «мягких» компонентов (TiO_2 и $CaCO_3$) в присутствии высокотвердых микронных

частиц V_4C . В связи с этим представляет интерес исследование влияния температурного режима синтеза и концентрации исходных компонентов на фазовый и химический состав, морфологию и дисперсность гетерофазной порошковой смеси системы CaB_6-TiB_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вероятность протекания различных процессов твердофазного синтеза и температуру начала взаимодействия оценивали по температурной зависимости изменения энергии Гиббса реакций под давлением 1 атм. Расчет $\Delta G = f(T)$ проводили с использованием программного комплекса для термодинамических расчетов HSC Chemistry 6.0. Для экспериментального исследования процесса синтеза смеси CaB_6-TiB_2 использовали коммерческие реактивы: безводный $CaCO_3$ (99,0 %) со средним диаметром частиц 0,5–0,8 мкм, V_4C квалификации ч. со средним диаметром частиц 7–10 мкм и TiO_2 (99,8 %) со средним диаметром частиц 0,6 мкм.

Измельчение порошка V_4C проводили в футерованной износостойким полиуретаном вибромельнице в среде растворителя БР-2 мелющими телами из V_4C в течение 60 ч до среднего диаметра частиц 1–2 мкм, смешение — в течение 20 ч. Полученную гомогенизированную смесь высушивали и гранулировали, после чего из полученного порошка полусухим одноосным прессованием в цилиндрической пресс-форме получали заготовки для синтеза. Серию синтезов с изотермической выдержкой при температуре от 1300 до 1650 °C в течение 1 и 2 ч при давлении остаточных газов 10^{-2} Па проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25.

Проведено реакционное горячее прессование смеси $CaCO_3 + TiO_2 + V_4C$ с использованием горячего пресса Thermal Technology HP20-3560-20 в графитовых пресс-формах. Режим горячего прессования показан на рис. 1. Нагрев и выдержку при 1600 °C проводили в вакууме (10^{-3} Па). В качестве защитной газовой среды при второй изотермической выдержке (1900 °C) использовали аргон.

РФА полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 10–90° (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Дифрактограммы расшифровывали с использованием программ Crystallography Search-Match 3 и QualX2.0 [36] и баз дифракционных стандартов ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database (COD). Полуколичественную оценку концентрации кристаллических фаз проводили в программе Crystallography Search-Match 3. Объемное распределение частиц по размерам синтезированных порошков определяли методом лазерной

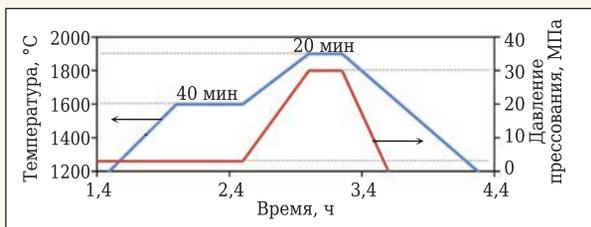


Рис. 1. Режим реакционного горячего прессования материалов системы $\text{CaV}_6\text{-TiB}_2$

дифракции в жидкости на приборе Sald-7500 Nano фирмы Shimadzu. Дисперсность и морфологию порошков анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Vega 3SBH фирмы Tescan; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced фирмы Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Летучими продуктами взаимодействия в уравнениях реакций (см. таблицу) являются V_2O_5 и CO , так как синтез проходит в вакууме и для формирования V_2O_3 и CO_2 кислорода недостаточно. В связи с тем, что применяемый в работе V_4C , согласно паспорту, может содержать до 1,5 мас. % свободного C , были рассмотрены реакции восстановления CaCO_3 и TiO_2 как V_4C , так и смесью V_4C с C . Результаты расчета температурной зави-

Реакции синтеза CaV_6 и TiB_2

Реакция	Уравнение реакции	Температура начала реакции, °C
(1)	$\text{CaCO}_3 + \text{V}_4\text{C} \rightarrow \text{CaV}_6 + \text{V}_2\text{O}_5 \uparrow + \text{CO} \uparrow$	1502
(2)	$\text{CaCO}_3 + \text{V}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{CaV}_6 + \text{CO} \uparrow$	1473
(3)	$\text{TiO}_2 + \text{V}_4\text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 \uparrow + \text{CO} \uparrow$	1003
(4)	$\text{TiO}_2 + \text{V}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{CO} \uparrow$	1112

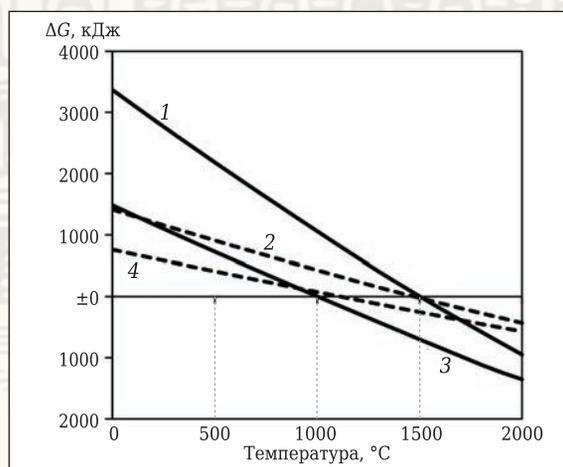


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций синтеза CaV_6 и TiB_2 под давлением 1 ат: 1–4 — номер реакции (см. таблицу)

симости энергии Гиббса без учета кинетических факторов и расчетная температура начала химического взаимодействия в рассматриваемых процессах приведены в таблице и показаны на рис. 2.

Наиболее термодинамически вероятны реакции синтеза TiB_2 (3) и (4), так как взаимодействие начинается при температуре около 1000–1100 °C. Образование CaV_6 по реакциям (1) и (2) является более высокотемпературным процессом (1500 °C).

Эксперименты по совместному синтезу проводили согласно условной реакции



Фактически каждый процесс представлял собой совокупность последовательно и параллельно протекающих химических реакций: разложения CaCO_3 , образования промежуточных соединений (бората кальция $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6$ [16] и бората титана TiBO_3 [37]) и их восстановления до соответствующих боридов.

Варьированием концентрации исходных компонентов добивались синтеза смеси $\text{CaV}_6\text{-TiB}_2$ в соотношении 1:1, 3:2 и 4:1 (массовые доли). В результате синтеза были получены брикеты, состоявшие из слабосвязанных частиц и агломератов. Брикеты легко разрушались в ступке.

Так как фазовый состав смесей, синтезированных при изотермической выдержке 1 и 2 ч, отличается незначительно, на рис. 3 показаны результаты РФА после выдержки 1 ч.

В спектре исходной смеси присутствуют дифракционные максимумы TiO_2 , CaCO_3 и V_4C . По мере повышения температуры синтеза фазовый состав смеси изменялся: при температуре синтеза 1400 °C в спектре присутствовали острые и высокие пики TiB_2 . Это показывает, что TiB_2 уже при этой температуре был хорошо за-

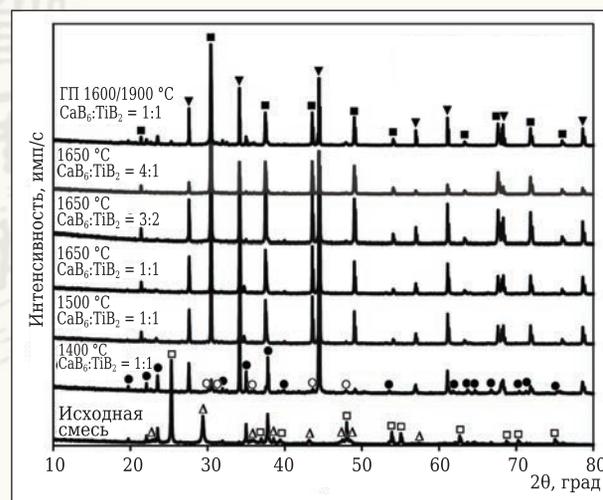


Рис. 3. РФА синтезированных смесей $\text{CaV}_6\text{-TiB}_2$: ■ — CaV_6 ; ▼ — TiB_2 ; ● — V_4C ; △ — CaCO_3 ; ○ — $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6$; □ — TiO_2

кристаллизован. Дифракционных максимумов TiO_2 и промежуточного соединения $TiVO_3$ в спектре не наблюдается. При температуре синтеза $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре наблюдались рефлексы CaV_6 , интенсивность которых была заметно ниже, чем у TiV_2 , а форма характеризовалась некоторым уширением. В спектре также присутствовали и пики промежуточного соединения $Ca_3V_2O_6$. Это подтверждает установленную термодинамическими расчетами очередность начала протекания реакций образования TiV_2 и CaV_6 — при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ TiV_2 уже практически полностью синтезирован, тогда как синтез CaV_6 еще не завершился. Однако по абсолютной величине температура начала образования CaV_6 по реакциям (1) и (2) ниже расчетных значений (см. таблицу).

Дальнейшее повышение температуры изотермической выдержки приводит к завершению образования CaV_6 , что выражается в увеличении интенсивности его рефлексов и заострении формы пиков. Присутствие пиков малой интенсивности промежуточной фазы $Ca_3V_2O_6$ и остаточного V_4C наблюдается в спектрах смесей, синтезированных при температуре изотермической выдержки $1500\text{ }^\circ\text{C}$ независимо от концентрационного соотношения боридов. При $1650\text{ }^\circ\text{C}$ присутствие следов $Ca_3V_2O_6$ заметно в смесях с соотношением CaV_6 к TiV_2 3:2 и 4:1. При увеличении выдержки до 2 ч пики $Ca_3V_2O_6$ исчезают. V_4C в виде примеси присутствует во всех смесях,

независимо от температуры синтеза, времени выдержки и соотношения компонентов. Полуколичественная оценка его концентрации дает значение около 1 мас. % в смесях с соотношением CaV_6 к TiV_2 3:2 и 1:1 и около 0,5 мас. % в смеси 4:1 при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 1 ч. Примесь V_4C с учетом предназначения синтезированных смесей для получения композиционной керамики может служить третьей фазой — добавкой, оказывающей дополнительное влияние на ограничение роста зерен в процессе спекания и формирование развитой сети межзеренных границ.

Фазовый состав образцов CaV_6 – TiV_2 (1:1), полученных реакционным горячим прессованием, представлен хорошо окристаллизованными фазами CaV_6 и TiV_2 . Также в спектре присутствуют рефлексы остаточного V_4C (5–7 мас. %), $Ca_3V_2O_6$ (4–6 мас. %) и TiO_2 (2–3 мас. %). Большое количество примесей связано с тем, что в течение первой изотермической выдержки при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ синтез боридов не был завершен. Следующий этап горячего прессования проводили в защитной атмосфере аргона, давление которого подавляло реакцию синтеза, сопровождающуюся выделением газообразных продуктов.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что минимальное содержание кислорода (1,5 мас. %) зафиксировано в синтезированной при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ смеси CaV_6 – TiV_2 (1:1), в смесях, синтезированных при 1400 и $1500\text{ }^\circ\text{C}$, содержание кислорода достигает 8 и 15 мас. % соответственно, а в составе горяче-прессованного образца CaV_6 – TiV_2 — 12 мас. %. Массовое соотношение $Ca:Ti$ соответствует заданному во всех смесях, синтезированных при $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

Морфология синтезированных порошков показана на РЭМ-снимках (рис. 4). Частицы порошка представляют собой зерна без выраженной огранки диаметром 1–3 мкм, в ряде случаев объединенные в агломераты диаметром 4–8 мкм (см. рис. 4, а). В режиме BSE (см. рис. 4, б) фазовый контраст позволяет оценить равномерность распределения CaV_6 (темные участки на снимке) и TiV_2 (светлые участки). Отметим, что в объеме каждой частицы порошка присутствуют обе фазы — CaV_6 и TiV_2 в виде кристаллитов размером 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы. При этом кристаллиты TiV_2 окружены кристаллитами CaV_6 , как оболочкой, что связано с очередностью фазообразования при синтезе (рис. 5). На рис. 4, в, г показаны снимки смеси CaV_6 – TiV_2 (4:1) с изотермической выдержкой 2 ч. В неко-

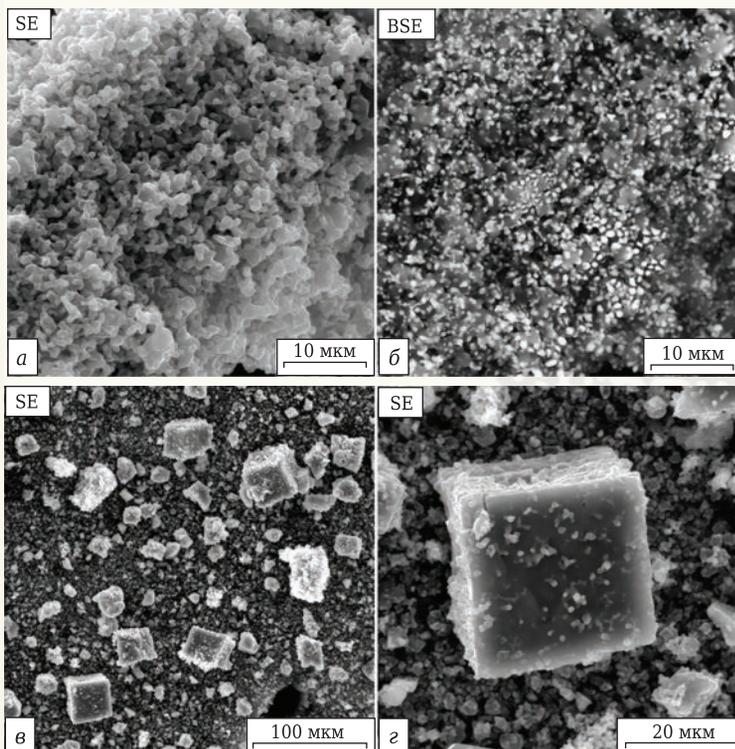


Рис. 4. РЭМ-снимки смеси CaV_6 – TiV_2 (1:1), синтезированной при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности изотермической выдержки 1 (а, б) и 2 ч (в, г): а, в, г — съемка в режиме вторичных электронов (SE); б — съемка в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE)

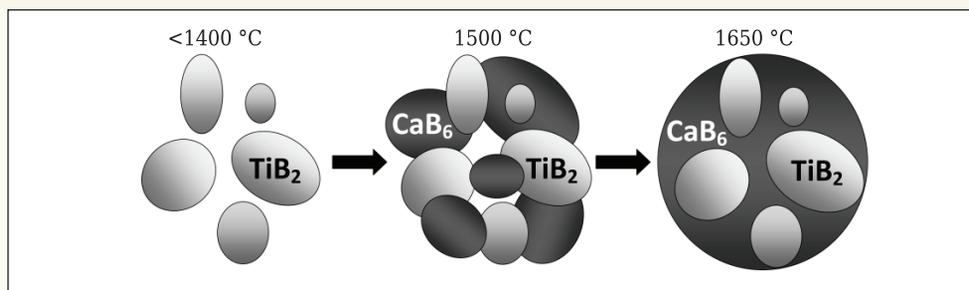


Рис. 5. Схема образования гетерофазной частицы в процессе синтеза смеси $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$

торых областях смеси увеличение длительности выдержки привело к аномальному росту зерен кубического CaB_6 , связанному с рекристаллизацией. Отдельные кубические кристаллы достигают размера 40 мкм по одному измерению.

Лазерный анализ дисперсности синтезированных порошков показывает объемное распределение частиц по размерам (рис. 6). Распределение исходной смеси описывается бимодальной кривой, где первый максимум в области диаметров частиц 0,8 мкм соответствует смеси TiO_2 и CaCO_3 , второй максимум (~8 мкм) принадлежит V_4C . С ростом температуры синтеза и формированием частиц новых фаз характер распределения изменяется. При 1500 °С распределение также является бимодальным, однако первый максимум (~1,5 мкм) соответствует уже смеси частиц $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$, а второй — непрореагировавшим частицам V_4C . Смесь, синтезированная при 1650 °С и длительности изотермической выдержки 1 ч, характеризуется распределением, близким к нормальному. При увеличении длительности выдержки до 2 ч сохраняется характер распределения, близкий к нормальному, однако на кривой в области диаметров частиц 20–40 мкм появляется слабо выраженный второй максимум, связанный с образованием крупных кристаллов CaB_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен твердофазный синтез гетерофазных порошковых смесей системы $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$ в диапазоне 1400–1650 °С восстановлением смеси TiO_2 и CaCO_3 карбидом бора в вакууме, а также осуществлено реакционное горячее прессование при температурах 1600 °С (синтез в вакууме) и 1900 °С (прессование, Ar). Установлено, что первично образующейся фазой является TiB_2 , синтез которого практически завершается при 1400 °С. Синтез CaB_6 завершается при 1650 °С, тогда как температура начала образования CaB_6 ниже 1400 °С, что ниже расчетных термодинамических значений (~1500 °С).

В результате синтеза смеси $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$ (1:1) при 1650 °С и длительности изотермической выдержки 1 ч получена гетерофазная смесь, содержащая кристаллические фазы CaB_6 и TiB_2 , а также примесь остаточного V_4C (0,5 мас. %). Частицы порошка представляют собой зерна диа-

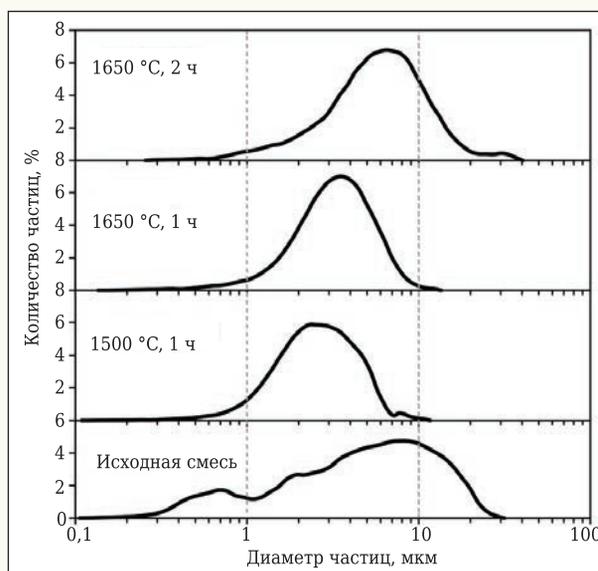


Рис. 6. Распределение частиц синтезированных смесей по размерам

метром 1–3 мкм, каждое из которых содержит обе фазы — CaB_6 и TiB_2 в виде кристаллитов размером 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы.

Совместно синтезированные гетерофазные порошки системы $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$ перспективны для создания композиционных керамических материалов, свойства которых определяются равномерностью распределения в объеме и высокодисперсным состоянием частиц всех компонентов. Использование в керамической технологии описанного механизма синтеза порошков, состоящих из гетерофазных частиц, позволяет в полной мере реализовать преимущества таких методов консолидации, как свободное спекание, горячее прессование и электроимпульсное спекание (SPS).

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 17-03-00863 и № 18-33-01281 с использованием оборудования инженерингового центра СПбГТИ (ТУ).

Библиографический список

1. Григорьев, О. Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики $\text{V}_4\text{C-CaB}_6\text{-TiB}_2$ / О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев [и др.] // Доповіді НАН України. — 2012. — № 10. — С. 83–88.

2. **Galanov, B. A.** Penetration resistance of B_4C - CaB_6 based light-weight armor materials / B. A. Galanov, V. V. Kartuzov, O. N. Grigoriev [et al.] // *Procedia Engineering*. — 2013. — Vol. 58. — P. 328–337.
3. **Serebryakova, T. I.** Influence of addition of calcium hexaboride on the structure and properties of hot-pressed titanium boride ceramic / T. I. Serebryakova, L. F. Ochkas, T. I. Shaposhnikova [et al.] // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 1998. — Vol. 37, № 9/10. — P. 507–511.
4. **Paderno, A. N.** Effect of the production method on the structure formation and failure of the pseudoalloy CaB_6 - TiB_2 . I. Sintering by hot pressing under high pressure (thermobaric treatment) / A. N. Paderno, Y. B. Paderno, A. N. Martynenko, V. M. Volkogon // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1992. — Vol. 31, № 10. — P. 863–866.
5. **Zhang, L.** Sintering process and high temperature stability investigation for nano-scale CaB_6 materials / L. Zhang, G. Min, H. Yu, H. Yu // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36, № 7. — P. 2253–2257.
6. **Qiao, Y.** Boron carbide composite ceramic preparation and corrosion behavior in simulated seawater / Y. Qiao, L. Qu, X. Zhang, H. Zhang // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 3. — P. 5026–5031.
7. **Cahill, J. T.** Effect of current on diffusivity in metal hexaborides: a spark plasma sintering study / J. T. Cahill, V. R. Vasquez, S. T. Misture [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2017. — Vol. 9, № 42. — P. 37357–37363.
8. **Bogomol, I.** Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C - TiB_2 eutectic composites by Si doping / I. Bogomol, P. Badica, Y. Shen [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2013. — Vol. 570. — P. 94–99.
9. **Zakarian, D. A.** Functional materials: temperature and concentration dependence of the mechanical properties of boride composites with the influence of the interactions between the constituent parts / D. A. Zakarian, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatryan // *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy*. European PM Conference Proceedings. — The European Powder Metallurgy Association, 2015. — P. 1.
10. **Xu, W.** Preparing CaB_6 by molten salt electrolysis and anodic protection / W. Xu, Z. Yuchun // *Chinese Journal of Rare Metals*. — 2008. — Vol. 5. — Article 023.
11. **Angappan, S.** Electrolytic preparation of CaB_6 by molten salt technique / S. Angappan, M. Helan, A. Visuvasam, L. J. Berchmans, V. Ananth // *Ionics*. — 2011. — Vol. 17, № 6. — P. 527–533.
12. **Wang, Y. Y.** Preparation research of CaB_6 powder by self-propagating high-temperature synthesis / Y. Y. Wang, H. Jin // *Advanced Materials Research*. — Trans Tech Publications, 2011. — Vol. 284. — P. 2106–2109.
13. **Huang, X.** Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexaborate and Mg / X. Huang, J. Zhong, L. Dou, K. Wang // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2010. — Vol. 28, № 2. — P. 143–149.
14. **Balci, Ö.** Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of Ca/B_2O_3 blends / Ö. Balci, D. Ağaoğulları, İ. Duman, M. L. Öveçoğlu // *Powder Technol.* — 2012. — Vol. 225. — P. 136–142.
15. **Zhang, L.** The size and morphology of fine CaB_6 powder synthesized by nanometer $CaCO_3$ as reactant / L. Zhang, G. H. Min, H. S. Yu, H. M. Chen, G. Feng // *Key Eng. Mater.* — Trans Tech Publications, 2006. — Vol. 326. — P. 369–372.
16. **Zheng, S.** Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon / S. Zheng, G. Min, Z. Zou, H. Yu, J. Han // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 11. — P. 2725–2727.
17. **Lin, Z.** Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boroncarbide method / Z. Lin, M. Guanghui, Y. Huashun // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3533–3536.
18. **Yildiz, Ö.** Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite / Ö. Yıldiz, R. Telle, C. Schmalzried, A. Kaiser // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 14. — P. 3375–3381.
19. **Akkoyunlu, A.** Synthesis of submicron size CaB_6 powders using various boron sources / A. Akkoyunlu, R. Koc, J. Mawdsley, D. Carter // *Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. — 2011. — Vol. 32. — P. 125–135.
20. **Kakiage, M.** Effect of calcium carbonate particle size on formation and morphology of calcium hexaboride powder synthesized from condensed boric acid-poly (vinyl alcohol) product / M. Kakiage, S. Shiomi, T. Ohashi, H. Kobayashi // *Adv. Powder Technol.* — 2018. — Vol. 29, № 1. — P. 36–42.
21. **Yilmaz, D.** Carbothermic reduction synthesis of calcium hexaboride using PVA-calcium hexaborate mixed gels / D. Yilmaz, U. Savaci, N. Koç, S. Turan // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44, № 3. — P. 2976–2981.
22. **Cakta, D. Y.** Synthesis of calcium hexaboride powder via boro/carbothermal reduction with a gel precursor / D. Y. Cakta, N. Koç, S. Turan // *J. Ceram. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 7. — P. 349–356.
23. **Neronov, V. A.** Investigation of the interaction between boron and titanium / V. A. Neronov, M. A. Korchagin, V. V. Aleksandrov, S. N. Gusenko // *Journal of the Less Common Metals*. — 1981. — Vol. 82. — P. 125–129.
24. **Nozari, A.** Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route / A. Nozari, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh // *Mater. Charact.* — 2012. — Vol. 73. — P. 96–103.
25. **Chaichana, N.** Synthesis of nano-sized TiB_2 powder by self-propagating high temperature synthesis / N. Chaichana, N. Memonkol, J. Wannasin, S. Niyomwas // *CMU J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnol.* — 2008. — Vol. 7. — P. 51–57.
26. **Radev, D. D.** Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium / D. D. Radev, D. Klissurski // *J. Mater. Synth. Process.* — 2001. — Vol. 9, № 3. — P. 131–136.
27. **Fard, H. S. P.** Chemical synthesis of nano-titanium diboride powders by borothermic reduction / H. S. P. Fard, H. R. Baharvandi, H. Abdizadeh, B. Shahbahrami // *Int. J. Modern Phys. B*. — 2008. — Vol. 22, № 18/19. — P. 3179–3184.
28. **Guo, W. M.** TiB_2 powders synthesis by borothermal reduction in TiO_2 under vacuum / W. M. Guo, G. J. Zhang, Y. You, S. H. Wu, H. T. Lin // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 5. — P. 1359–1362.
29. **Volkova, L. S.** Synthesis of nano-sized titanium diboride in a melt of anhydrous sodium tetraborate / L. S. Volkova, Y. M. Shulga, S. P. Shilkin // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2012. — Vol. 82, № 5. — P. 819–821.
30. **Volkova, L. S.** Preparation of titanium diboride nanopowders of different particle sizes / L. S. Volkova, S. E. Kravchenko, I. I. Korobov [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2013. — Vol. 49, № 11. — P. 1086–1090.
31. **Yeh, C. L.** Combustion synthesis of TiC - TiB_2 composites / C. L. Yeh, Y. L. Chen // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 463, № 1/2. — P. 373–377.
32. **Locci, A. M.** Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC - TiB_2 composites / A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Z. A. Munir // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 3. — P. 848–855.
33. **Ohya, Y.** Sintering of in-situ synthesized SiC - TiB_2 composites with improved fracture toughness / Y. Ohya, M. J. Hoffmann, G. Petzow // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 9. — P. 2479–2483.
34. **Huang, S. G.** In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C - TiB_2 composites by pulsed electric current sintering / S. G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 4. — P. 637–644.
35. **Коцарь, Т. В.** Совместный карботермический синтез порошков системы B_4C - SiC - TiB_2 / Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орда-нья, С. В. Выхман // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 139–143.
- Kotsar, T. V.** Combined carbothermal synthesis of powders in the B_4C - SiC - TiB_2 system / T. V. Kotsar, D. P. Danilovich, S. S. Ordanyan, S. V. Vykhan // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 174–178.
36. **Altomare, A.** Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis / A. Altomare, N. Corriero, C. Ciucci [et al.] // *Powder Diffr.* — 2017. — Vol. 32, № S1. — P. S129–S134.
37. **Bača, L.** Adapting of sol-gel process for preparation of TiB_2 powder from low-cost precursors / L. Bača, N. Stelzer // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 5. — P. 907–911. ■

Получено 13.08.18

© Д. Д. Несмелов, А. С. Лысенков, Д. П. Данилович, С. С. Орда-нья, 2018 г.



К. т. н. С. Н. Перевислов^{1,2} (✉), М. В. Томкович³,
к. т. н. А. С. Лысенков⁴, М. Г. Фролова⁴

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

⁴ ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3]486

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлен обзор литературы, посвященный способам получения и отличительным особенностям армированных волокнами и нитевидными кристаллами композиционных материалов на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, а также ковалентных соединений (SiC , Si_3N_4) и Al_2O_3 . Изучены основные свойства волокон и нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: волокна, нитевидные кристаллы, карбиды, нитриды, бориды, SiC , Si_3N_4 , армированные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Современные условия использования техники требуют создания новых высокоэффективных материалов, работающих при 1200–1800 °С. К таким материалам в первую очередь можно отнести изделия из технической керамики, основными преимуществами которой являются термическая стабильность, низкая плотность, инертность к многим агрессивным средам, высокий уровень механических свойств (модуль упругости, твердость, прочность). Однако большая хрупкость технической керамики ограничивает возможность ее использования при значительных термических нагрузках.

Одним из главных решений данной проблемы является создание композиционных материалов (КМ), армированных дискретными и непрерывными волокнами. Данные КМ проявляют нелинейную деформацию до максимальной

нагрузки, сохраняя несущую способность при дальнейшем нагружении, в отличие от неармированной керамики [1–3].

Из армированных КМ изготавливают высокотемпературные защитные конструкции и крепления для космических летательных аппаратов, элементы газовых турбин и двигателей, тормозные системы для автомобилей, калибровочные платы в измерительной технике, элементы оптических измерительных систем, конструкции энергоемких производств, режущий инструмент, элементы брони, сопла пескоструйной обработки, узлы трения и др. [4–9]. Однако их создание связано с рядом проблем, наиболее важными из которых являются достижение равномерности распределения армирующих компонентов в матрице, обеспечение направленности армирования (анизотропии свойств), создание необходимой границы раздела компонентов по составу и структуре и достижение высокой плотности материала [10].

Для получения армированных КМ используют непрерывные или дискретные волокна (с небольшим отношением длины к диаметру). Короткие волокна могут быть случайно ори-



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

ентрированными или иметь преимущественно направленную ориентацию, например однонаправленные волокна (уложенные в одном направлении) [10].

В качестве матричного материала применяют Al_2O_3 , муллит, кордиерит, Si_3N_4 , AlN , SiC , углерод и др. В качестве армирующей фазы используют оксидные, карбидные, нитридные, борные волокна (табл. 1) [11]. Но наибольший интерес для разработчиков представляют волокна SiC и углерода [12–15].

Для армирования нитевидными кристаллами (НК) широко применяют алюмооксидные, кордиеритовые и циркониевые матрицы. Однако для алюмооксидных матриц характерно интенсивное снижение прочности выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [16]. Введение $HKSiC_w$ в кордиеритовую матрицу повышает ее вязкость разрушения K_{Ic} с 2,2 до 3,8 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Керамика на основе частично стабилизированного ZrO_2 разупрочняется при введении SiC_w , но ее K_{Ic} при этом возрастает. Наиболее перспективными для изготовления КМ являются матрицы SiC и Si_3N_4 , преимущество которых заключается в устойчивости к окислению до $1500\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$ [17–20]. Для армирования матрицы Si_3N_4 широко используют нитевидные кристал-

лы SiC_w и Si_3N_{4w} . Эффект от армирования волокнами Si_3N_{4w} достигается лишь при условии нанесения на НК барьерного покрытия (интерфазы) [21–25]. Борные волокна изготавливают методом химического разложения газообразного трихлорида бора, при котором атомы бора осаждаются на нагреваемую вольфрамовую проволоку диаметром 30–40 мкм [26–31]. Волокна Al_2O_3 чаще всего используют в композитах на основе металлических матриц (алюминия и его сплавов). Используемый метод их производства близок к технологии золь-гель с последующей высокотемпературной обработкой [32–34].

Существуют два метода получения непрерывных волокон SiC_f : разложение поликарбосилана и осаждение газообразного SiC на вольфрамовое волокно (кernовые волокна) [11, 35, 36] (рис. 1, а); пиролиз полидиметилсилана в автоклаве при давлении 100 атм с дальнейшей вакуумной термообработкой (бескernовые волокна) [11, 37] (рис. 1, б).

Нитевидные кристаллы SiC_w и Si_3N_{4w} (рис. 2) обычно выращивают из пересыщенной высококичистой газовой фазы при высоких температурах, поэтому по составу они чище, чем SiC_f . НК являются монокристаллами и практически не содержат примесей, уровень их свойств может достигать высоких значений: предел прочности при разрыве $\sigma_{разр}$ и модуль упругости $E_{упр}$, равные 14–20 ГПа и 700 ГПа соответственно. Нитевидные кристаллы имеют ряд недостатков: на их основе трудно получить однородный материал, так как они имеют тенденцию к образованию переплетенных агломератов, кристаллы могут ориентироваться, в результате чего материал становится анизотропным [38–45].

Таблица 1. Свойства неорганических волокон

Тип волокна	Плотность, г/см ³	Модуль Юнга $E_{упр}$, ГПа	Предел прочности при разрыве $\sigma_{разр}$, МПа
Стекло	2,54	70	2200
SiC (Nicalon)	2,60	250	2200
Al_2O_3	3,90	380	1400
Борные	2,65	420	3500
Углеродные	1,86	380	2700

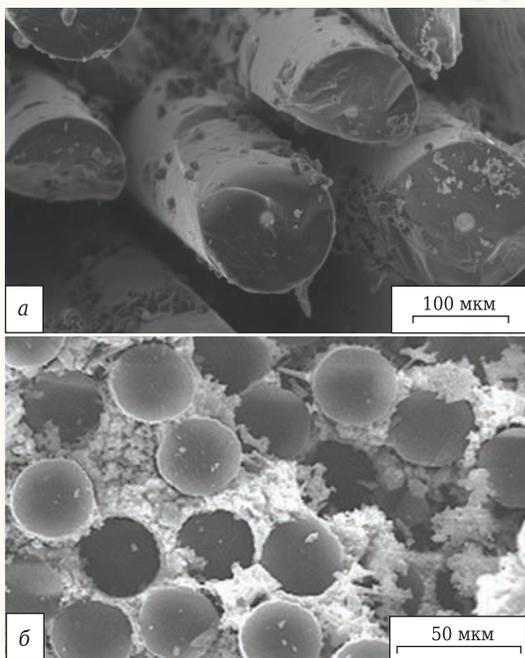


Рис. 1. Микрофотографии kernовых (а) и бескernовых волокон (б) SiC

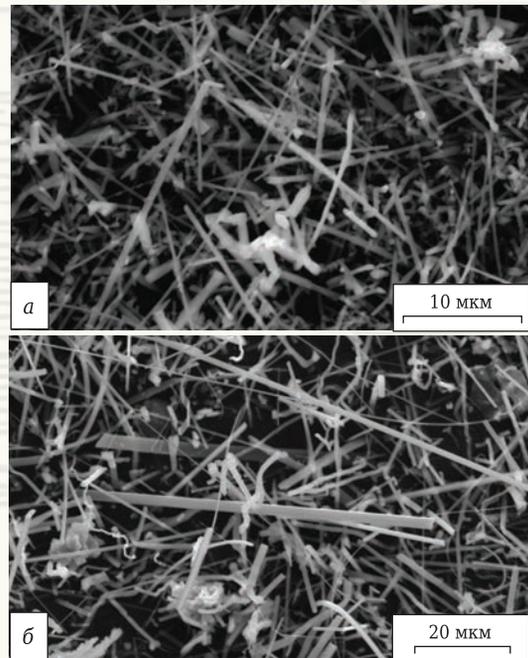


Рис. 2. Микрофотографии нитевидных кристаллов SiC_w (а) и Si_3N_{4w} (б)

Главными преимуществами углеродных волокон (C_f) являются низкая плотность ρ , высокая жаростойкость в инертной среде (до 2500 °С), однако при работе в окислительной среде при температуре выше 400 °С они требуют специальной защиты [46–50]. Сырьем для получения углеродных волокон (рис. 3) служат органические волокна, чаще всего целлюлозные волокна (вискоза) и синтетические волокна (полиакрилонитрил). Эти волокна получают выдавливанием полимера через фильеры в вязкотекучем состоянии с последующим термическим разложением [51]. В зависимости от содержания углерода волокна делят на: карбонизованные (< 90 % С), угольные (91–98 % С) и графитовые (> 98 % С) [51–53]. Углеродные волокна обладают высоким уровнем $\sigma_{\text{разр}}$ и $E_{\text{упр}}$ [49, 50, 53], КМ на их основе легко обрабатываются механически.

Процесс разрушения армированных КМ включает в себя несколько этапов: начало микрорастрескивания матрицы, увеличение количества матричных микротрещин, разрыхление волокон; выдергивание волокон [46, 47]. Наибольшие затраты энергии при разрушении армированных КМ приходится на преодоление сил трения при выдергивании волокон из матрицы, что показывает важность изучения взаимодействия фаз на границе раздела волокно – матрица. Для этого на волокна наносят покрытия (интерфазы), повышающие прочность сцепления с матрицей [54].

Для нитевидных кристаллов SiC наиболее часто используемое покрытие состоит из тонкого слоя (< 1 мкм) анизотропного пироуглерода, осажденного на поверхность SiC_w методом химического осаждения из газовой фазы [55–61]. Одним из недостатков пироуглерода является его окисление при 450–500 °С. Устойчивость SiC– SiC_f композитов к окислению повышается при введении бора, образующего B_2O_3 , который при температуре от 470 до 1100 °С может залечивать микротрещины матрицы, как это делает SiO_2 при более высокой температуре (≥ 1400 °С). Эффективным является также создание многослойных покрытий.

Оксиды, за исключением HfO_2 и ZrO_2 , взаимодействуют с углеродным волокном и поэтому неприменимы для его защиты. Оксиды SiO_2 и B_2O_3 способствуют залечиванию микротрещин, что позволяет использовать такие волокна до 1400–1500 °С. При более высокой температуре используют покрытия из SiC и TiC, Si_3N_4 и AlN, $MoSi_2$ и $TiSi_2$ или комбинаций этих материалов, которые могут защитить волокна до 1700–1800 °С. При температуре выше 1800 °С пленка SiO_2 на поверхности волокон начинает разлагаться, что делает невозможным их дальнейшее использование [62, 63].

В статье рассмотрены наиболее распространенные методы получения КМ [64].

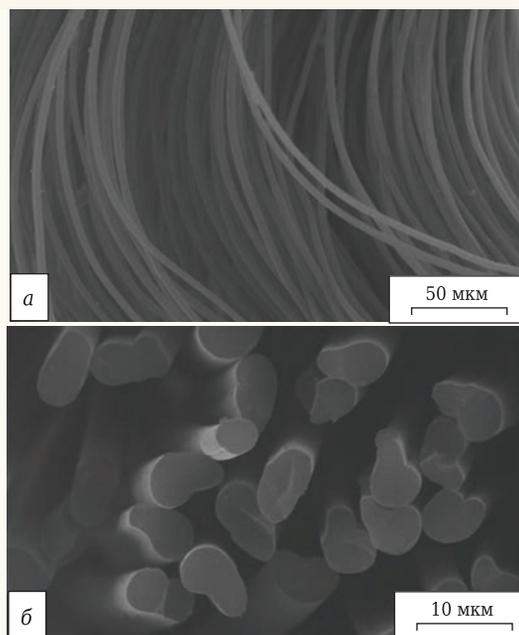


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон: а — непрерывные C_f ; б — торец C_f

МЕТОД ПОРОШКОВОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Микронный или субмикронный порошок (≤ 1 мкм) матричного компонента (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 (рис. 4, а, б, в, соответственно)) смешивают с ни-

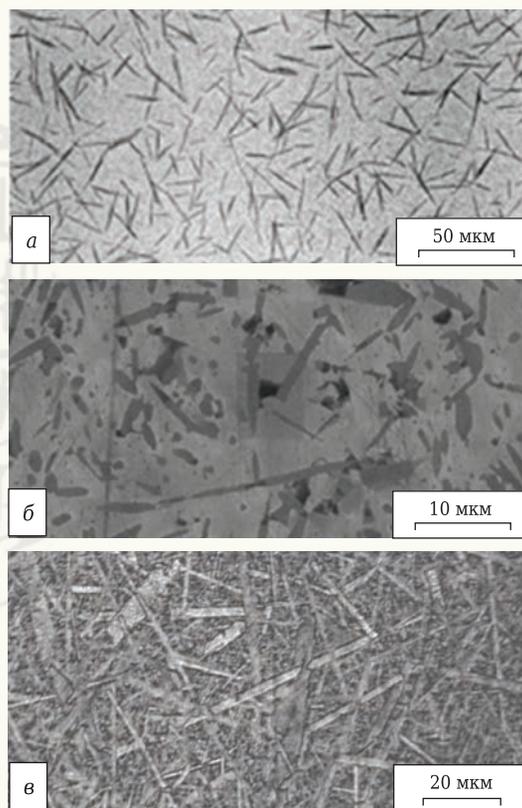


Рис. 4. Микроструктуры материалов Al_2O_3 + 10 об. % SiC_w (а), SiC + 5 об. % SiC_w (б), Si_3N_4 + 20 об. % Si_3N_{4w} (в)

Таблица 2. Физико-механические свойства КМ на основе Al_2O_3 , SiC и Si_3N_4

Компоненты, об. %		Способ получения	Содержание НК, об. %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа		$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}
матрица	спекающая добавка*				при 20 °С	при 1300 °С	
90 Al_2O_3	10 MeO	Спекание	–	3,85	350–380	150–200	3,5–3,7
90 SiC	10 YAG	»	–	3,20	430–450	380–400	4,5–4,8
80 Si_3N_4	20 YAG	Горячее прессование	–	3,15	600–650	450–480	5,8–6,0
80 Al_2O_3	10 MeO	»	10 SiC _w	3,45	650–680	220–250	5,8–6,2
85 SiC	10 YAG	Спекание	5 SiC _w	3,05	550–570	400–440	5,6–6,0
60 Si_3N_4	20 YAG	Горячее прессование	20 Si_3N_{4w}	3,00	720–750	530–550	7,0–7,5

* MeO — смесь легкоплавких оксидов эвтектического состава; YAG — алюмоиттриевый гранат.

тевидными кристаллами (SiC_w, Si₃N_{4w}), формируют заготовки и термообработывают [65–69]. В качестве спекающих добавок используют легкоплавкие оксидные смеси, чаще всего эвтектического состава. При равномерном распределении НК в матрице материалы обладают повышенным уровнем механических свойств в сравнении со стандартными материалами, не содержащими нитевидных кристаллов (табл. 2). Достоинствами данных материалов являются значительные механические (прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, $E_{упр}$, $K_{1с}$) и высокотемпературные свойства (жаропрочность, термическая и жаростойкость), химическая стойкость, низкая плотность и ТКЛР. Недостатками являются: высокая хрупкость, необходимость использования микронных и субмикронных исходных порошков, большая усадка при спекании или горячем прессовании (до 20 об. %), сложность механической обработки [21–25].

ПОЛИМЕРНАЯ ПРОПИТКА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПИРОЛИЗОМ (POLYMER IMPREGNATION AND PYROLYSIS (PIP))

Процесс получения композитов, армированных непрерывными углеродными [70–75] или карбидокремневыми [76–83] волокнами, выглядит так: каркас из непрерывно-сплетенных волокон пропитывается расплавом полимера, после чего подвергается многократному пиролизу при температуре до 1000 °С. Свойства PIP-материалов представлены в табл. 3. Достоинствами PIP-материалов являются технологическая легкость изготовления, возможность получения изделий различной геометрической формы и конфигурации, низкие плотность ρ и ТКЛР. Недостатками являются низкий уровень механических характеристик, невозможность использования при высоких температурах (>400 °С) без дополнительных жаростойких покрытий, длительность

Таблица 3. Физико-механические свойства композиционных PIP-материалов

Материал	Содержание волокон C _f , об. %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{упр}$, ГПа
C–C _f	45–50	1,6–1,8	250–330	60–80
	45–48	1,6–1,8	227–330	–
	38–42	1,85	108	39–78

технологического процесса получения изделий из-за многократного режима пропитки полимером – пиролиза.

ПРОПИТКА РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ (LIQUID SILICON INFILTRATION (LSI))

Порошок SiC перемешивают с технической сажой, для армирования в материал добавляют волокна SiC_f (C_f). Отформованные заготовки пропитывают жидким Si (рис. 5). Сажа взаимодействует с расплавом кремния, образуя вторичный SiC между первичными зёрнами SiC [84–91]. Полученный материал, аналог реакционно-спеченного карбида кремния (SiSiC), имеет ряд преимуществ: низкая ρ , высокий уровень механических свойств (табл. 4), высокая теплопроводность, возможность использования крупных исходных порошков SiC, низкая температура спекания. Недостатки армированных SiSiC-материалов — высокая хрупкость, низкая жаростойкость (выше 1200 °С), жаропрочность и химическая стойкость [92–95].

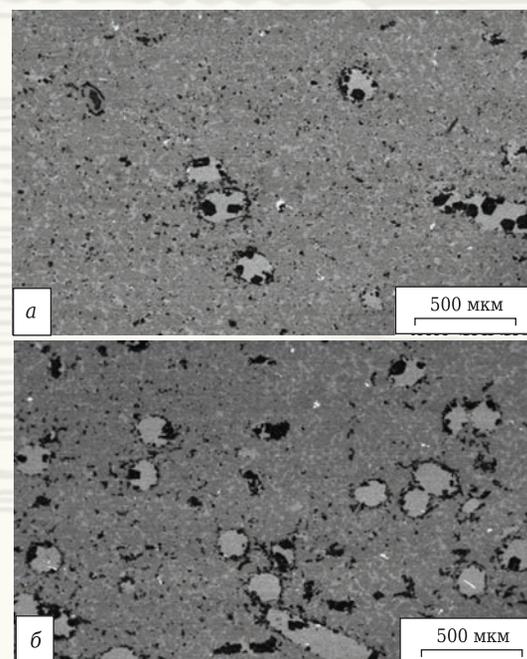


Рис. 5. Микроструктуры армированных SiSiC-материалов с добавлением SiC_f, об. %: а — 4; б — 16

Таблица 4. Физико-механические свойства SiSiC-материалов, армированных волокнами SiC_f и C_f

Содержание волокон, об. %	ρ, г/см ³	Пористость П, %	E _{упр} , ГПа	σ _{изг} , МПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу HV, ГПа
Без армирования	3,07	0,3	290	390	3,4	21,3
4 SiC _f	3,01	3,7	220	260	3,8	20,4
8 SiC _f	2,96	5,4	190	230	5,1	19,7
12 SiC _f	2,92	8,9	170	215	4,3	18,4
16 SiC _f	2,88	12,5	150	180	3,3	–
25 C _f	1,7–1,8	–	60–80	330–500	–	–
30 C _f	1,55–1,95	–	12–60	60–240	–	–

ПРОПИТКА СУСПЕНЗИЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ (SLURRY IMPREGNATION AND HOT PRESSING (SHIP)) [96]

Волокнистая углеродная ткань пропитывается суспензией (раствор порошка SiC или Si₃N₄ с оксидными добавками), высушивается и укладывается ровными листами друг на друга, после чего заготовка композита подвергается горячему прессованию (рис. 6) [97–106]. Достоинствами SHIP-материалов являются низкие ρ и ТКЛР, хорошая обрабатываемость, более высокая жаростойкость (по сравнению с PIP-материалами), повышенный уровень механических свойств (табл. 5), высокие трибологические и коррозионные свойства. Недостатки — технологическая сложность про-

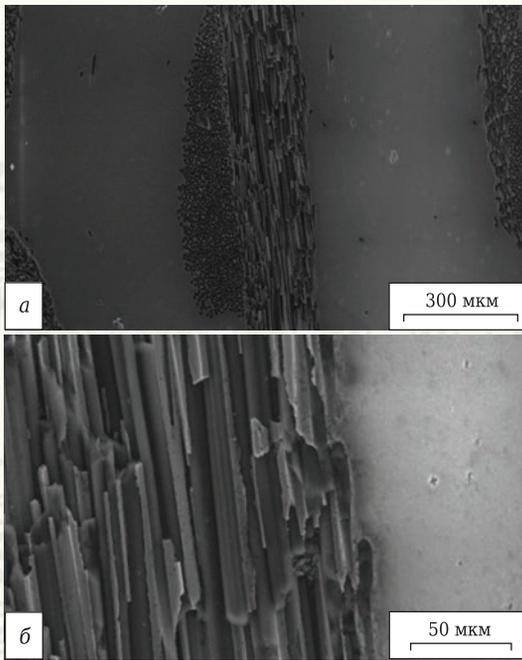


Рис. 6. Микроструктура горячепрессованного материала Si₃N₄ + 20 об. % C_f (а), распределение керамического материала между волокнами C_f (б)

Таблица 5. Физико-механические свойства SHIP-материалов

Содержание компонентов матрицы, мас. %		Количество волокон C _f , об. %	ρ, г/см ³	σ _{изг} , МПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
Si ₃ N ₄	YAG				
80	10	10	3,0	830	7,5
70	10	20	4,3	980	8,6

изводства, энергозатратность, низкая производительность метода горячего прессования, ограничения изделий по форме и размерам.

ПРОПИТКА ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ РАСПЛАВОМ (REACTIVE MELT INFILTRATION (RMI))

Метод основан на свободной пропитке расплавом металла пористой заготовки. Глубина пропитки зависит от угла смачивания матрицы расплавом и размера пор в заготовке. В качестве материала матрицы используют Al₂O₃ [107], SiC [108, 109], TiC и TiB₂ [109], ZrC [110–115], ZrB₂ [116], SiBC [117], композиционные материалы в системах ZrB₂–SiC [118–120] и ZrB₂–SiC–ZrC [121], MoSi₂–SiC [122] и др. Матрица может содержать нитевидные кристаллы и волокна. Металлом может быть Al, Ti, Mo и др., а также Si (рис. 7) [107–122]. Данный процесс позволяет получать изделия сложной формы практически без механической обработки. RMI-материалы отличает высокий уровень механических (табл. 6) и трибологических свойств. Недостатками данных материалов

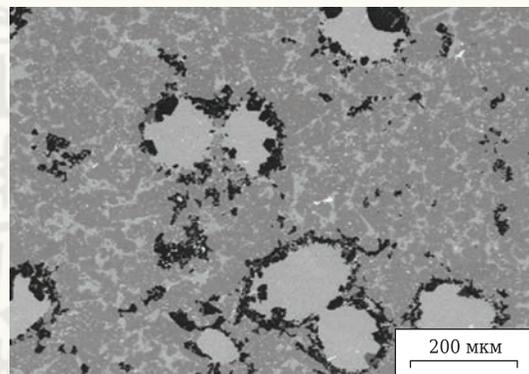


Рис. 7. Микроструктура материала состава 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f

Таблица 6. Свойства армированных композиционных материалов, полученных методом RMI [109]

Исходный состав	ρ, г/см ³	П, %	σ _{изг} , МПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	2,88	11,3	630	6,8	9,5
80 об. % TiB ₂ + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	3,87	9,8	595	6,0	10,4
80 об. % TiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	4,16	10,4	780	8,2	9,8

являются высокая ρ ряда КМ, худшие коррозионные свойства, низкие жаропрочность и жаростойкость (рабочая температура не выше 0,8 от температуры плавления металла).

МЕТОДЫ ГАЗОФАЗНОГО НАСЫЩЕНИЯ (CHEMICAL VAPOR INFILTRATION (CVI))

Метод CVI используется для получения B_f , SiC_f и нитевидных кристаллов SiC_w , Si_3N_{4w} [123, 124] и создания покрытия на поверхности волокон, однако он также используется и для получения КМ (матрицей является каркас из углерод-углеродного материала) [125] из биоморфной пористой керамики на основе SiC [126, 127], включающих или на основе карбидов (B_4C , SiC , TaC и TiC) [128–131], нитридов (BN и Si_3N_4) [129, 132], боридов (TiB_2 , ZrB_2) [133, 134] или Al_2O_3 [135]. Достоинствами CVI-материалов являются возможность получения изделий разной геометрической формы и конфигураций, низкие ρ и ТКЛР, значительный уровень механических характеристик (табл. 7), большой температурный диапазон использования (по сравнению с PIP-материалами) — до 1000–1100 °С. Недостатками являются сложность и длительность технологического процесса получения изделий, низкие жаропрочность, термостойкость и коррозионная стойкость.

Таблица 7. Свойства КМ, полученных методом CVI

Материал наполнителя	Содержание волокон C_f , %	ρ , г/см ³	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC	42–47	2,1–2,2	90–100	450–500
SiC	45–52	1,9–2,1	60–80	380–450

САМОАРМИРОВАННАЯ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ

Спеченный (SSN) и горячепрессованный (HPSN) нитрид кремния. Спекание керамических материалов осуществляется за счет уплотнения частиц в жидкой фазе в соответствии с механизмом поворота и скольжения частиц относительно друг друга при условии малой вязкости жидкой фазы и ее хорошей смачиваемости поверхности частиц Si_3N_4 . Благодаря силам поверхностного натяжения оксидный расплав тонким слоем растекается по поверхности частиц Si_3N_4 . Капиллярные силы обеспечивают заполнение всех поровых пространств между частицами Si_3N_4 . Массоперенос материала в жидкой фазе способствует его наиболее полному уплотнению. В процессе высокотемпературного спекания частицы $\alpha-Si_3N_4$ трансформируются в более стабильные $\beta-Si_3N_4$, что сопровождается ростом в структуре вытянутых пластинчатых зерен Si_3N_4 (рис. 8), упрочняющих материал. В качестве исходных компонентов используют ми-

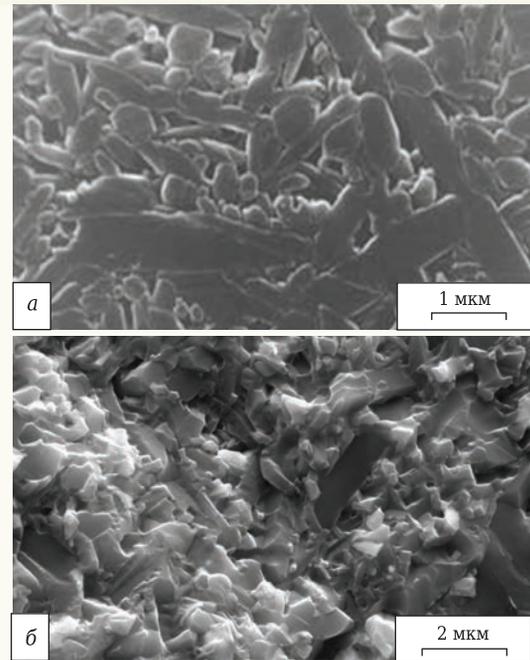


Рис. 8. Микроструктура (а) и фрактограмма (б) спеченного материала 85 мас. % Si_3N_4 + 15 мас. % YAG

Таблица 8. Физико-механические свойства спеченных керамических SSN-материалов

Содержание оксидов, мас. %	ρ , г/см ³	Π , %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
5	3,12	4,6	310	410	4,2	18,8
10	3,16	3,9	360	490	4,9	17,8
15	3,18	2,6	400	580	5,4	16,4
20	3,21	2,0	390	660	5,7	15,7

Таблица 9. Физико-механические свойства горячепрессованных HPSN-материалов

Содержание оксидов, мас. %	ρ , г/см ³	Π , %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
5	3,15	3,6	380	570	5,5	20,4
10	3,20	2,2	400	680	6,2	19,3
15	3,23	1,5	440	720	7,0	17,9

кронные порошки Si_3N_4 ($d_{0,5} \leq 1$ мкм), представляющие из себя смесь α -, β -модификации Si_3N_4 и оксиды эвтектического состава, используемые в качестве активирующих добавок при спекании. Свойства SSN- и HPSN-материалов приведены в табл. 8 и 9 [136–141].

Преимуществами данных материалов являются повышенный уровень механических характеристик, в частности $K_{1с}$, равномерное распределение армирующих зерен по объему материала, высокие жаростойкость и жаропрочность, коррозионная и износостойкость КМ.

Недостатками данных материалов являются высокая температура спекания, большая усадка при жидкофазном спекании, низкая производительность и невозможность получения изделий сложной формы при горячем прессовании.

Реакционно-связанный нитрид кремния (RBSN). Исходными компонентами для реакционно-связанного нитрида кремния являются частицы Si_3N_4 , иногда композиционная смесь Si_3N_4 -SiC и порошок Si. Отформованные заготовки спекают в атмосфере N_2 , который взаимодействует с Si в составе материалов с образованием вытянутых зерен вторичного Si_3N_4 по аналогии с нитевидными кристаллами, который кристаллизуется в межзеренном пространстве между частицами первичного Si_3N_4 (рис. 9) и способствует повышению уровня механических характеристик материала. В процессе спекания первичные зерна α - Si_3N_4 переходят в стабильную фазу β - Si_3N_4 , что также сопровождается ростом зерен [142–147]. Часто в состав материалов вводят небольшое количество (до 5 мас. %) оксидных добавок и проводят дополнительное спекание при 1800–1900 °С, что дополнительно уплотняет материал (табл. 10). На заключительной стадии RBSN-материал пропитывают раствором этилсиликата для снижения поверхностной пористости. Преимуществами данных материалов являются малая усадка при спекании, возможность получения крупногабаритных изделий методами холодного и горячего шликерного литья, малое количество добавок, относительно невысокая температура спекания, использование крупногабаритных исходных порошков Si_3N_4 , равномерное распределение армирующих зерен по объему материала, высокая жаростойкость и коррозионная стойкость. В качестве недостатков можно отметить длительность процесса спекания, высокую Π конечных изделий и низкий уровень механических характеристик (см. табл. 10).

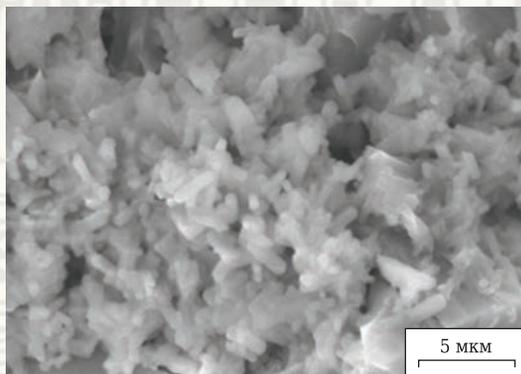


Рис. 9. Микроструктура реакционно-связанного Si_3N_4

Таблица 10. Физико-механические свойства реакционно-связанных материалов на основе Si_3N_4 [142]

Температура спекания, °С	Количество оксидных добавок, мас. %	Π , %	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
1600	–	25–30	120–130	–	–
1600–1800	5 YAG	12–15	180–190	2,0	13–14
1600–1900	5 YAG	8–10	200–220	2,5	14–15

Жидкофазно-спекенный карбид кремния (LPSSiC). В качестве активирующих добавок для жидкофазно-спекенных SiC-материалов используют оксиды, равномерно распределенные по объему материала. При использовании различных модифицированных порошков карбида кремния α - и β -SiC. β -SiC при длительном спекании (>4 ч) в результате трансформационного превращения переходят в термодинамически стабильные α -SiC-зерна. Фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC сопровождается ростом зерен игольчатой формы (рис. 10), преимущественно перпендикулярных оси формования заготовок [148], которые армируют КМ, придавая ему повышенный уровень механических характеристик (табл. 11) [149–154]. Преимуществами данных материалов являются повышенный K_{1c} , равномерное распределение армирующих зерен по объему материала, высокие жаростойкость и жаропрочность, коррозионная и износостойкость КМ. Недостатками данных материалов являются высокая температура спекания, отсутствие производства отечественных порошков SiC кубической модификации (β -SiC), значительное снижение уровня некоторых ме-

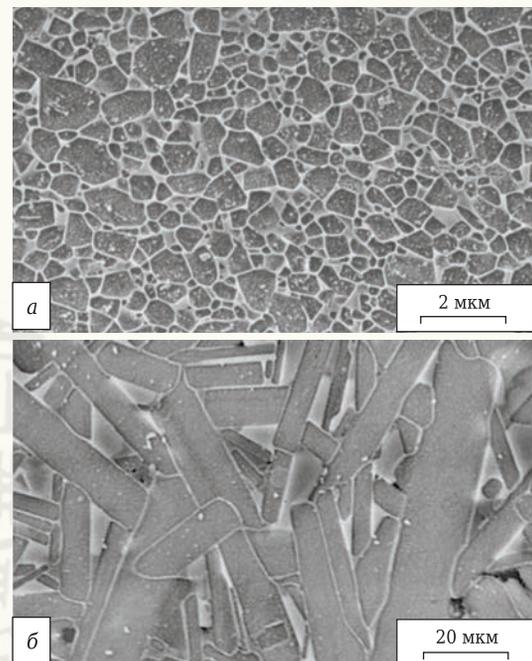


Рис. 10. Микроструктура жидкофазно-спекенного материала 85 мас. % β -SiC + 15 мас. % YAG с разной высокотемпературной выдержкой: а — 1 ч; б — 8 ч

Таблица 11. Механические свойства самоармированных жидкофазно-спекенных материалов

Состав	Выдержка при спекании	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
85 % мас. α -SiC + 15 % мас. YAG	1	480 ± 20	4,0 ± 0,2
	4	445 ± 20	4,6 ± 0,2
	8	405 ± 20	5,0 ± 0,3
85 % мас. β -SiC + 15 % мас. YAG	1	515 ± 20	4,8 ± 0,2
	4	405 ± 30	5,6 ± 0,3
	8	365 ± 30	6,4 ± 0,3

ханических характеристик ($E_{упр}$, $\sigma_{изг}$) при повышении количества исходных порошков β -SiC >50 об. % и длительности спекания (см. табл. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены способы получения, отличительные особенности, достоинства и недостатки армированных углеродными волокнами и волокнами SiC, а также нитевидными кристаллами SiC и Si₃N₄ композиционных материалов на основе

Библиографический список

- Батаев, А. А.** Композиционные материалы. Строение. Получение. Применение; уч. пособие / А. А. Батаев, В. А. Батаев. — М.: Логос, 2006. — 400 с.
- Баурова, Н. И.** Применение углеродных волокон в системах мониторинга технического состояния металлоконструкций / Н. И. Баурова // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2008. — № 8. — С. 12–15.
- Милейко, С. Т.** Композиты и наноструктуры / С. Т. Милейко // Композиты и наноструктуры. — 2009. — № 1. — С. 6–37.
- Каримбаев, Т. Д.** Волокна и композиционные материалы на их основе для создания перспективных двигателей / Т. Д. Каримбаев, В. А. Скибин // Конверсия в машиностроении. — 2000. — № 5. — С. 74–78.
- Костиков, В. И.** Конструкционные материалы на основе углерода в современной технике / В. И. Костиков // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции: сб. науч. трудов. — 2000. — С. 8–11.
- Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М.: Интернет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
- Коган, Д. И.** Перспективные композиционные материалы для создания силовых элементов вертолетных областей / Д. И. Коган, Ю. О. Попов, А. В. Хрульков, В. В. Кривонос // Современные проблемы аэрокосмической науки и техники (СПАН-2004). — 2004. — С. 25, 26.
- Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Российский химический журнал. — 2010. — Т. 54, № 1. — С. 20.
- Гращенков, Д. В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов / Д. В. Гращенков, Л. В. Чурсова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 231–242.
- Иванов, Д. А.** Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: уч. пособие / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин; под ред. акад. РАН А. А. Ильина. — М.: МГИУ, 2010. — 230 с.
- Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. — М.: Техносфера, 2004. — 408 с.
- Чернышова, Т. А.** Взаимодействие металлических расплавов с армирующими наполнителями / Т. А. Чернышова, Л. И. Кобелева, П. Шебою. — М.: Наука, 1993. — 272 с.
- Михеев, С. В.** Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. — М.: Альтекс, 2002. — 276 с.
- Каблов, Е. Н.** Материалы и химические технологии для авиационной техники / Е. Н. Каблов // Вестник Российской академии наук. — 2012. — Т. 82, № 6. — С. 520.
- Каблов, Е. Н.** Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Стекло и керамика. — 2012. — № 4. — С. 7–11.
- Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
- Афанасьев, Н. В.** Кратковременная термостойкость неметаллических материалов / Н. В. Афанасьев, О. Ф. Шленский. — СПб.: СПбГТУ, 1995. — 282 с.
- Pettersson, P.** Thermal shock resistance of α/β sialon ceramic composites / P. Pettersson, Z. Shen, M. Johnsson, M. Nygren // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 8. — P. 999–1005.
- Суворов, С. А.** Спеченные термостойкие сиалоновые материалы / С. А. Суворов, Н. В. Долгушев, А. И. Поникаровский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 3. — С. 2–5.
- Суворов, С. А.** Спеченные термостойкие материалы на основе сиалона и карбида кремния / С. А. Суворов, Н. В. Долгушев, А. И. Поникаровский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 5. — С. 3–8.
- Келина, И. Ю.** Влияние армирования матрицы из нитрида кремния нитевидными кристаллами карбида кремния / И. Ю. Келина, Н. И. Ершова, Л. А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9. — С. 14–19.
- Kelina, I. Yu.** Effect of reinforcing of silicon-nitride matrix with whisker crystals of silicon carbide / I. Yu. Kelina, N. I. Ershova, L. A. Plyasunkova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 9/10. — P. 300–305.
- Park, D. S.** Microstructural development of silicon nitride with aligned β -Si₃N₄ whiskers / D. S. Park, T. W. Roh, B. D. Han [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20, № 14. — P. 2673–2677.
- Каргин, Ю. Ф.** Получение нитевидных кристаллов карбида кремния из нитрида кремния / Ю. Ф. Каргин, С. Н. Ивичева, А. С. Лысенков [и др.] // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45, № 7. — С. 820–828.
- Park, D. S.** Two cores in one grain in the microstructure of silicon nitride prepared with aligned whisker seeds / D. S. Park, T. W. Roh, B. J. Hockey [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 3. — P. 555–560.
- Kim, S. H.** Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β -SiC containing β -SiC whiskers as seeds / S. H. Kim, Y. W. Kim, M. Mitomo // J. Mater. Sci. — 2003. — Vol. 38, № 6. — P. 1117–1121.
- Ochiai, S.** Preparation of boron fiber-reinforced aluminum matrix composites and their deformation and fracture behavior / S. Ochiai, K. Abe, K. Osamura // J. Jpn. Inst. Met. — 1984. — Vol. 48, № 10. — P. 1028–1034.
- Ochial, S.** A study on tensile behaviour of boron fibre-reinforced aluminium sheet in terms of computer simulation / S. Ochial, K.

- Osamura, K. Abe // Zeitschrift für Metallkunde. — 1985. — Vol. 76. — P. 402–408.
28. **Buck, M. E.** Continuous boron fiber MMCs / M. E. Buck, R. J. Suplinskas // ASM International, Engineered Materials Handbook. — 1987. — Vol. 1. — P. 851–857.
29. **Hwan, L.** Silicon carbide-coated boron fibers / L. Hwan, S. Suib, F. Galasso // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 7. — P. 1259–1261.
30. **Берлин, А. А.** Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А. А. Берлин // Сталь. — 1995. — № 35. — С. 57–65.
31. **Patent 6500370 USA.** Process of making boron-fiber reinforced composite tape / H. L. Belvin, R. J. Cano, N. J. Johnston, J. M. Marchello. — 2002.
32. **Fan, T.** Biomorphic Al_2O_3 fibers synthesized using cotton as bio-templates / T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang, L.W. Lau // Scripta Mater. — 2005. — Vol. 53, № 8. — P. 893–897.
33. **Cerecedo, C.** New massive vapor-liquid-solid deposition of $\alpha-Al_2O_3$ fibers / C. Cerecedo, V. Valcárcel, M. Gómez [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2007. — Vol. 9, № 7. — P. 600–603.
34. **Wang, T.** Synthesis and thermal conductivities of the biomorphic Al_2O_3 fibers derived from silk template / T. Wang, S. Kong, Y. Jia [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2013. — Vol. 10, № 2. — P. 285–292.
35. **Cooke, T. F.** Fibrous composites: thermomechanical properties / T. F. Cooke // Concise Encyclopedia of Composite Materials. — 1995. — 378 p.
36. **Chawla, K. K.** Fibrous materials / K. K. Chawla. — Cambridge University Press, 1998. — 309 p.
37. **Апухтина, Т. Л.** Армирующие волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями / Т. Л. Апухтина, Г. И. Щербакоева, Д. В. Сидоров [и др.] // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 8. — С. 872–877.
38. **Bai, S.** Microstructure of dumbbell-shaped biomimetic SiC whiskers / S. Bai, H. Cheng, G. Su [et al.] // Chinese Journal of Materials Research (China). — 2000. — Vol. 14, № 5. — P. 469–474.
39. **Zheng, J.** In situ growth of SiC whisker in pyrolyzed monolithic mixture of AHPCS and SiC / J. Zheng, M. J. Kramer, M. Akinc // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 12. — P. 2961–2966.
40. **Zhi-liang, J. I. N.** Performance and application of the complex material reinforced by whiskers [J] / J. I. N. Zhi-liang, L. Sheng-li, L. I. Wu // Journal of Salt Lake Research. — 2003. — Vol. 4. — P. 10–21.
41. **Baldacim, S. A.** Mechanical properties evaluation of hot-pressed Si_3N_4 -SiC_w composites / S. A. Baldacim, C. Santos, O. M. M. Silva, C. R. M. Silva // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2003. — Vol. 21, № 5/6. — P. 233–239.
42. **Baldacim, S. A.** Development and characterization by HRTEM of hot-pressed Si_3N_4 -SiC_w composites / S. A. Baldacim, C. Santos, K. Strecker, O. M. M. Silva, C. R. M. Silva // J. Mater. Proc. Technol. — 2005. — Vol. 169, № 3. — P. 445–451.
43. **Neergaard, L. J.** Mechanical properties of beta-silicon nitride whisker/silicon nitride matrix composites / L. J. Neergaard, J. Homeny // 13th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 2 of 2. — John Wiley & Sons. — 2009. — Vol. 118. — P. 1049–1062.
44. **Zhang, H.** Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide / H. Zhang, B. W. Darvell // Acta Biomaterialia. — 2010. — Vol. 6, № 8. — P. 3216–3222.
45. **Bertram, B.** Properties and applications of ceramic composites containing silicon carbide whiskers / B. Bertram, R. Gerhardt // Properties and Applications of Silicon Carbide. — InTech. — 2011. — P. 197–230.
46. **Buckley, J. D.** Carbon-carbon materials and composites / J. D. Buckley, D. D. Edie // William Andrew. — 1993. — Vol. 1254. — 280 p.
47. **Chand, S.** Review carbon fibers for composites / S. Chand // J. Mater. Sci. — 2000. — Vol. 35, № 6. — P. 1303–1313.
48. **Vigolo, B.** Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes / B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon [et al.] // Science. — 2000. — Vol. 290, № 5495. — P. 1331–1334.
49. **Morgan, P.** Carbon fibers and their composites / P. Morgan. — CRC press. — 2005. — 1132 p.
50. **Chung, D. D. L.** Carbon fiber composites / D. D. L. Chung, D. Chung // Butterworth-Heinemann. — 2012. — 216 p.
51. **Rubin, L.** Applications of carbon-carbon / L. Rubin // Carbon-Carbon Materials and Composites. — 1993. — P. 267–281.
52. **Gardner, S. D.** Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS / S. D. Gardner, C. S. Singamsetty, G. L. Booth [et al.] // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 5. — P. 587–595.
53. **Savage, E.** Carbon-carbon composites / E. Savage. — Springer Science & Business Media, 2012. — 388 p.
54. **Барунов, С. М.** Прочность технической керамики / С. М. Барунов, В. Я. Шевченко. — М.: Наука, 1996. — 159 с.
55. **Naslain, R.** The concept of layered interphases in SiC/SiC / R. Naslain // American Ceramic Society, Westerville, OH (United States). — 1995. — № 58. — P. 23–39.
56. **Naslain, R. R.** Interphases in ceramic matrix composites / R. R. Naslain // Ceram. Trans. — 1996. — Vol. 79. — P. 37–52.
57. **Kerans, R. J.** Issues in the control of fiber-matrix interface properties in ceramic composites / R. J. Kerans // Scripta Metallurgica et Materialia (United States). — 1994. — Vol. 31, № 8. — P. 1079–1084.
58. **Taguchi, T.** Fabrication of advanced SiC fiber/F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase / T. Taguchi, T. Nozawa, N. Igawa [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329. — P. 572–576.
59. **Katoh, Y.** Mechanical properties of thin pyrolytic carbon interphase SiC-matrix composites reinforced with near-stoichiometric SiC fibers / Y. Katoh, T. Nozawa, L. L. Snead // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 11. — P. 3088–3095.
60. **Liu, H.** Effects of the single layer CVD SiC interphases on the mechanical properties of the SiC/SiC composites fabricated by PIP process / H. Liu, H. Cheng, J. Wang, G. Tang // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36, № 7. — P. 2033–2037.
61. **Liu, H.** Dielectric properties of the SiC fiber-reinforced SiC matrix composites with the CVD SiC interphases / H. Liu, H. Cheng, J. Wang, G. Tang // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 491, № 1/2. — P. 248–251.
62. **Baldus, P.** Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications / P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn // Science. — 1999. — Vol. 285, № 5428. — P. 699–703.
63. **Wuchina, E.** UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmu // Electrochem. Soc. Interface. — 2007. — Vol. 16, № 4. — P. 30–36.
64. **Плясункова, Л. А.** Микроструктура и свойства армированных керамоматричных композитов с матрицами Si_3N_4 и SiC / Л. А. Плясункова // Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. — 2012. — 159 с.
65. **Gerhardt, R. A.** Volume fraction and whisker orientation dependence of the electrical properties of SiC whisker reinforced mullite composites / R. A. Gerhardt, R. Ruh // J. Am. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 10. — P. 2328–2334.

66. **Fei, W. D.** Thermal expansion and thermal mismatch stress relaxation behaviors of SiC whisker reinforced aluminum composite / *W. D. Fei, M. Hu, C. K. Yao* // *Mater. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 77, № 3. — P. 882–888.
67. **Garnier, V.** Influence of SiC whisker morphology and nature of SiC/Al₂O₃ interface on thermomechanical properties of SiC reinforced Al₂O₃ composites / *V. Garnier, G. Fantozzi, D. Nguyen* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 15. — P. 3485–3493.
68. **Nakao, W.** Critical crack-healing condition for SiC whisker reinforced alumina under stress / *W. Nakao, M. Ono, S. K. Lee* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 16. — P. 3649–3655.
69. **Zhang, X.** Thermal shock behavior of SiC-whisker-reinforced diboride ultrahigh-temperature ceramics / *X. Zhang, L. Xu, S. Du* [et al.] // *Scripta Mater.* — 2008. — Vol. 59, № 1. — P. 55–58.
70. **Suo, J.** Influence of an initial hot-press processing step on the mechanical properties of 3D-C/SiC composites fabricated via PIP / *J. Suo, Z. Chen, J. Xiao, W. Zheng* // *Ceram. Int.* — 2005. — Vol. 31, № 3. — P. 447–452.
71. **Jian, K.** Effects of pyrolysis temperatures on the microstructure and mechanical properties of 2D-C_f/SiC composites using polycarbosilane / *K. Jian, Z. H. Chen, Q. S. Ma* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2007. — Vol. 33, № 1. — P. 73–76.
72. **Jian, K.** Effects of polycarbosilane infiltration processes on the microstructure and mechanical properties of 3D-C_f/SiC composites / *K. Jian, Z. H. Chen, Q. S. Ma* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2007. — Vol. 33, № 6. — P. 905–909.
73. **Zhu, Y. Z.** Correlation of PyC/SiC interphase to the mechanical properties of 3D HTA C/SiC composites fabricated by polymer infiltration and pyrolysis / *Y. Z. Zhu, Z. R. Huang, S. M. Dong* [et al.] // *New Carbon Materials.* — 2007. — Vol. 22, № 4. — P. 327–331.
74. **Zhu, Y.** Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process / *Y. Zhu, Z. R. Huang, S. M. Dong* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2008. — Vol. 34, № 5. — P. 1201–1205.
75. **Luo, Z.** High-performance 3D SiC/PyC/SiC composites fabricated by an optimized PIP process with a new precursor and a thermal molding method / *Z. Luo, X. Zhou, J. Yu, F. Wang* // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 5. — P. 6525–6532.
76. **Dong, S. M.** Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process / *S. M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2002. — Vol. 28, № 8. — P. 899–905.
77. **Dong, R.** Polymer impregnation and pyrolysis (PIP) method for the preparation of laminated woven fabric/mullite matrix composites with pseudoductility / *R. Dong, Y. Hirata, H. Sueyoshi* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 53–64.
78. **Lee, S. G.** Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiC_p/SiC-PIP matrix fabrication / *S. G. Lee, J. Fourcade, R. Latta, A. A. Solomon* // *Fusion Eng. Des.* — 2008. — Vol. 83, № 5/6. — P. 713–719.
79. **Yin, J.** The effects of SiC precursors on the microstructures and mechanical properties of SiC_p/SiC composites prepared via polymer impregnation and pyrolysis process / *J. Yin, S. H. Lee, L. Feng* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 3. — P. 4145–4153.
80. **Kohyama, A.** High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers / *A. Kohyama, M. Kotani, Y. Katoh* [et al.] // *J. Nucl. Mater.* — 2000. — Vol. 283. — P. 565–569.
81. **Kotani, M.** Development of SiC/SiC composites by PIP in combination with RS / *M. Kotani, A. Kohyama, Y. Katoh* // *J. Nucl. Mater.* — 2001. — Vol. 289, № 1/2. — P. 37–41.
82. **Katoh, Y.** Properties and radiation effects in high-temperature pyrolyzed PIP-SiC/SiC / *Y. Katoh, M. Kotani, H. Kishimoto* [et al.] // *J. Nucl. Mater.* — 2001. — Vol. 289, № 1/2. — P. 42–47.
83. **Zhao, S.** Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of PIP-SiC/SiC composites / *S. Zhao, X. Zhou, J. Yu, P. Mummery* // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2013. — Vol. 559. — P. 808–811.
84. **Gern, F. H.** Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation / *F. H. Gern, R. Kochendörfer* // *Composites Part A.* — 1997. — Vol. 28, № 4. — P. 355–364.
85. **Kochendörfer, R.** Applications of CMCs made via the liquid silicon infiltration (LSI) technique / *R. Kochendörfer, N. Lützenburger* // *High Temperature Ceramic Matrix Composites.* — 2001. — P. 275–287.
86. **Margiotta, J. C.** Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / *J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E. Feeser* // *J. Mater. Res.* — 2008. — Vol. 23, № 5. — P. 1237–1248.
87. **Margiotta, J. C.** Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy / *J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2010. — Vol. 28, № 2. — P. 191–197.
88. **Zhou, H.** Friction and wear properties of 3D carbon/silicon carbide composites prepared by liquid silicon infiltration / *H. Zhou, S. Dong, Y. Ding, Z. Wang, D. Wu* // *Tribology Letters.* — 2010. — Vol. 37, № 2. — P. 337–341.
89. **Li, Z.** Preparation and tribological properties of C fibre reinforced C/SiC dual matrix composites fabrication by liquid silicon infiltration / *Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, B. Y. Huang* // *Solid State Sciences.* — 2013. — Vol. 16. — P. 6–12.
90. **Fan, X.** Processing, microstructure and ablation behavior of C/SiC-Ti₃SiC₂ composites fabricated by liquid silicon infiltration / *X. Fan, X. Yin, L. Wang, L. Cheng, L. Zhang* // *Corros. Sci.* — 2013. — Vol. 74. — P. 98–105.
91. **Fan, X.** Improvement of the mechanical and thermophysical properties of C/SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration / *X. Fan, X. Yin, X. Cao, L. Chen* [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* — 2015. — Vol. 115. — P. 21–27.
92. **Dezellus, O.** Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon / *O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, N. Eustathopoulos* // *J. Mater. Sci.* — 2005. — Vol. 40, № 9/10. — P. 2307–2311.
93. **Krenkel, W.** Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process) / *W. Krenkel* // *Ceramic Engineering and Science Proceedings.* — 2009. — P. 443–454.
94. **Kumar, S.** Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C-C preforms. Part B: Kinetics of silicon infiltration / *S. Kumar, A. Kumar, R. Devi, A. Shukla, A. K. Gupta* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29, № 12. — P. 2651–2657.
95. **Patel, M.** High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review / *M. Patel, K. Saurabh, V. B. Prasad, J. Subrahmanyam* // *Bull. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 35, № 1. — P. 63–73.
96. **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, № 1. — P. 3–16.
97. **Yoshida, K.** Processing and microstructure of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide composite by hot-pressing / *K. Yoshida, M. Imai, T. Yano* // *J. Nucl. Mater.* — 1998. — Vol. 258. — P. 1960–1965.
98. **Yano, T.** Fabrication of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide composite by hot-pressing / *T. Yano, K. Budiyanoto,*

- K. Yoshida, T. Iseki // Fusion Eng. Des. — 1998. — Vol. 41, № 1/4. — P. 157–163.
99. **Келина, И. Ю.** Поведение дискретных и непрерывных SiC и C волокон в матрице нитрида кремния при горячем прессовании / И. Ю. Келина, Н. И. Ершова, Л. А. Плясункова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 37–44.
- Kelina, I. Yu.** Behavior of discrete and continuous SiC and C fibers in a silicon nitride matrix under conditions of hot pressing / I. Yu. Kelina, N. I. Ershova, L. A. Plyasunkova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 11/12. — С. 405–411.
100. **Келина, И. Ю.** High-temperature oxidation resistance of ceramic matrix Si₃N₄/C_f composites / I. Yu. Kelina, L. A. Plyasunkova, L. A. Chevykalova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2003. — Vol. 42, № 11/12. — P. 592–595.
101. **Параносенков, В. П.** Композит SiC–C_f с покрытием из SiC на углеродных волокнах / В. П. Параносенков, А. С. Шаталин, А. А. Чикина [и др.] // Перспективные материалы. — 2003. — № 5. — С. 20–24.
102. **Dong, S.** Preparation of SiC/SiC composites by hot pressing, using tyranno-SA fiber as reinforcement / S. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 1. — P. 26–32.
103. **Келина, И. Ю.** Сопротивление высокотемпературному окислению керамических матричных композитов Si₃N₄/C_f / И. Ю. Келина, Л. А. Плясункова, Л. А. Чевыкалова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 5. — С. 7–11.
- Kelina, I. Yu.** Resistance of Si₃N₄/C_f ceramic-matrix composites to high-temperature oxidation / I. Yu. Kelina, L. A. Plyasunkova, L. A. Chevykalova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 4. — С. 249–253.
104. **Плясункова, Л. А.** Исследование микроструктуры керамоматричных композитов в системе SiC–C_f / Л. А. Плясункова, В. П. Параносенков, В. Н. Рудыкина, И. Ю. Келина // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 41–46.
- Plyasunkova, L. A.** Study of the microstructure of ceramic matrix composites in the SiC–C_f system / L. A. Plyasunkova, V. P. Paranosenkov, V. N. Rudykina, I. Yu. Kelina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — С. 7–11.
105. **Плясункова, Л. А.** Микроструктура и механические свойства керамических матричных композитов Si₃N₄–SiC_f / Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Л. А. Чевыкалова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 28–34.
- Plyasunkova, L. A.** Microstructure and properties of ceramic matrix composites in the system Si₃N₄–SiC_f / L. A. Plyasunkova, I. Y. Kelina, L. A. Chevykalova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — С. 196–202.
106. **Yu, H. W.** Fabrication of the tube-shaped SiC_f/SiC by hot pressing / H. W. Yu, P. Fitriani, S. Lee [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 6. — P. 7890–7896.
107. **Wu, C. M. L.** Synthesis of an Al₂O₃/Al co-continuous composite by reactive melt infiltration / C. M. L. Wu, G. W. Han // Mater. Charact. — 2007. — Vol. 58, № 5. — P. 416–422.
108. **Jiang, G.** Effect of graphitization on microstructure and tribological properties of C/SiC composites prepared by reactive melt infiltration / G. Jiang, J. Yang, Y. Xu [et al.] // Comp. Sci. Technol. — 2008. — Vol. 68, № 12. — P. 2468–2473.
109. **Румянцев, И. А.** Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 54–57.
- Rumyantsev, I. A.** Lightweight composite cermets obtained by titanium-plating / I. A. Rumyantsev, S. N. Perevislov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 405–409.
110. **Zou, L.** Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration / L. Zou, N. Wali, J. M. Yang, N. P. Bansal // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 6. — P. 1527–1535.
111. **Wang, Y.** Reaction kinetics and ablation properties of C/C–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration / Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37, № 4. — P. 1277–1283.
112. **Zou, L.** Microstructural characterization of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration / L. Zou, N. Wali, J. M. Yang, N. P. Bansal, D. Yan // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2011. — Vol. 8, № 2. — P. 329–341.
113. **Tong, Y.** C/C–ZrC composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration / Y. Tong, S. Bai, K. Chen // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 5723–5730.
114. **Zhu, Y.** Preparation of carbon fiber-reinforced zirconium carbide matrix composites by reactive melt infiltration at relative low temperature / Y. Zhu, S. Wang, W. Li, S. Zhang, Z. Chen // Scripta Mater. — 2012. — Vol. 67, № 10. — P. 822–825.
115. **Zhang, C.** Influence of pyrocarbon amount in C/C preform on the microstructure and properties of C/ZrC composites prepared via reactive melt infiltration / C. Zhang, Y. Zhang, H. Hu // Mater. Des. — 2014. — Vol. 58. — P. 570–576.
116. **Zhang, S.** Preparation of ZrB₂ based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature / S. Zhang, S. Wang, W. Li, Y. Zhu, Z. Chen // Mater. Lett. — 2011. — Vol. 65, № 19/20. — P. 2910–2912.
117. **Cao, X.** Effect of PyC interphase thickness on mechanical behaviors of SiBC matrix modified C/SiC composites fabricated by reactive melt infiltration / X. Cao, X. Yin, X. Fan, L. Cheng, L. Zhang // Carbon. — 2014. — Vol. 77. — P. 886–895.
118. **Zhang, S.** Fabrication of ZrB₂–ZrC-based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature / S. Zhang, S. Wang, Y. Zhu, Z. Chen // Scripta Mater. — 2011. — Vol. 65, № 2. — P. 139–142.
119. **Yang, X.** Microstructure and mechanical properties of C/C–ZrC–SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders / X. Yang, Z. Su, Q. Huang, X. Fang, L. Chai // J. Mater. Sci. Technol. — 2013. — Vol. 29, № 8. — P. 702–710.
120. **Zhang, C.** Preparation and properties of carbon fiber reinforced ZrC–ZrB₂ based composites via reactive melt infiltration / C. Zhang, Y. Zhang, H. Hu // Composites Part B. — 2014. — Vol. 60. — C. 222–226.
121. **Pi, H.** C/SiC–ZrB₂–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy / H. Pi, S. Fan, Y. Wang // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 8. — P. 6541–6548.
122. **Esfehanian, M.** Development of a high temperature C_f/XSi₂–SiC (X = Mo, Ti) composite via reactive melt infiltration / M. Esfehanian, J. Günster, F. Moztarzadeh, J. G. Heinrich // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 2/3. — P. 1229–1235.
123. **Kim, W. J.** Effect of a SiC whisker formation on the densification of Tyranno SA/SiC composites fabricated by the CVI process / W. J. Kim, S. M. Kang, J. Y. Park, W. S. Ryu // Fusion Eng. Des. — 2006. — Vol. 81, № 8/14. — P. 931–936.
124. **Qiangang, F.** Microstructure and growth mechanism of SiC whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD / F. Qiangang, L. Hejun, S. Xiaohong [et al.] // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 19/20. — P. 2593–2597.
125. **Delhaes, P.** Chemical vapor infiltration processes of carbon materials / P. Delhaes // Fibers and Composites. — CRC Press. — 2003. — С. 97–121.

126. **Streitwieser, D. A.** Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous biomorphic SiC ceramics derived from paper / *D. A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, G. Emig* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 6. — P. 817–828.
127. **Streitwieser, D. A.** Optimization of the ceramization process for the production of three-dimensional biomorphic porous SiC ceramics by chemical vapor infiltration (CVI) / *D. A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 26, № 12. — P. 2381–2387.
128. **Popovska, N.** Paper derived biomorphic porous titanium carbide and titanium oxide ceramics produced by chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) / *N. Popovska, D. A. Streitwieser, C. Xu, H. Gerhard* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 6. — P. 829–836.
129. **Li, X.** Effect of chemical vapor infiltration of SiC on the mechanical and electromagnetic properties of Si₃N₄-SiC ceramic / *X. Li, L. Zhang, X. Yin, L. Feng, Q. Li* // *Scripta Mater.* — 2010. — Vol. 63, № 6. — P. 657–660.
130. **Wang, H.** Fabrication of SiC_f/SiC composites by chemical vapor infiltration and vapor silicon infiltration / *H. Wang, X. Zhou, J. Yu, Y. Cao, R. Liu* // *Mater. Lett.* — 2010. — Vol. 64, № 15. — P. 1691–1693.
131. **Chen, Z. K.** Phase composition and morphology of TaC coating on carbon fibers by chemical vapor infiltration / *Z. K. Chen, X. Xiong, B. Y. Huang* [et al.] // *Thin Solid Films.* — 2008. — Vol. 516, № 23. — P. 8248–8254.
132. **Li, X.** Effect of chemical vapor infiltration of Si₃N₄ on the mechanical and dielectric properties of porous Si₃N₄ ceramic fabricated by a technique combining 3-D printing and pressureless sintering / *X. Li, L. Zhang, X. Yin* // *Scripta Mater.* — 2012. — Vol. 67, № 4. — P. 380–383.
133. **Naslain, R.** Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications / *R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler* [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2004. — T. 177, № 2. — P. 449–456.
134. **Wang, Y.** Preparation and properties of 2D C/ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic composites / *Y. Wang, W. Liu, L. Cheng, L. Zhang* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2009. — Vol. 524, № 1/2. — P. 129–133.
135. **Semyannikov, P. P.** Chemical vapor infiltration method for deposition of gold nanoparticles on porous alumina supports / *P. P. Semyannikov, B. L. Moroz, S. V. Trubin* [et al.] // *J. Struct. Chem.* — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 458–464.
136. **Келина, И. Ю.** Композиционные материалы на основе нитрида кремния с широким спектром регулируемых свойств / *И. Ю. Келина, Н. И. Ершова, Л. А. Плясункова* // *Конструкции из композиционных материалов.* — 2001. — № 2. — С. 20–24.
137. **Wasanapiarnpong, T.** Effect of post-sintering heat-treatment on thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics containing different additives / *T. Wasanapiarnpong, S. Wada, M. Imai, T. Yano* // *J. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 113, № 6. — P. 394–399.
138. **Vucevac, D.** Correlation between fracture toughness and microstructure of seeded silicon nitride ceramics / *D. Vucevac, S. Boskovic, B. Matovic, Lj. Zivkovicetal* // *J. Mater. Sci.* — 2007. — Vol. 42. — P. 7920–7926.
139. **Лысенков, А. С.** Получение керамики на основе порошков нитрида кремния методом СВС / *А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин, А. И. Захаров* [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии.* — 2007. — Т. 21, № 7. — С. 70–72.
140. **Каргин, Ю. Ф.** Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюминатов кальция / *Ю. Ф. Каргин, А. С. Лысенков, С. Н. Ивичева* [и др.] // *Неорганические материалы.* — 2010. — Т. 46, № 7. — С. 892–896.
141. **Перевислов, С. Н.** Жидкофазно-спеченные материалы на основе нитрида кремния с оксидными добавками в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ / *С. Н. Перевислов* // *Перспективные материалы.* — 2013. — № 10. — С. 47–53.
142. **Перевислов, С. Н.** Реакционно-спеченные композиционные материалы на основе нитрида-карбида кремния / *С. Н. Перевислов* // *Вопросы материаловедения.* — 2013. — Т. 74, № 2. — С. 45–52.
143. **Zhu, X.** Post-densification behavior of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): effect of various characteristics of RBSN / *X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao* // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39, № 18. — P. 5785–5797.
144. **Lee, J. S.** Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride / *J. S. Lee, J. H. Mun, B. D. Han* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2004. — Vol. 30, № 6. — P. 965–976.
145. **Zhu, X.** Effect of sintering additive composition on the processing and thermal conductivity of sintered reaction bonded Si₃N₄ / *X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 87, № 7. — P. 1398–1400.
146. **Müller, M.** Processing of micro-components made of sintered reaction-bonded silicon nitride (SRBSN). Part 1: Factors influencing the reaction-bonding process / *M. Müller, W. Bauer, R. Knitter* // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 7. — P. 2577–2585.
147. **Müller, M.** Processing of micro-components made of sintered reaction-bonded silicon nitride (SRBSN). Part 2: Sintering behaviour and micro-mechanical properties / *M. Müller, J. Rögner, B. Okolo, W. Bauer, R. Knitter* // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36, № 2. — P. 707–717.
148. **Перевислов, С. Н.** Исследование структуры и прочностных свойств жидкофазно-спеченной карбидокремниевой керамики / *С. Н. Перевислов* // *Деформация и разрушение материалов.* — 2013. — № 5. — С. 25–31.
149. **Kim, J.-Y.** R-curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α-SiC / *J.-Y. Kim, H.-G. An, Y.-W. Kim, M. Mitomo* // *J. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35. — P. 3693–3697.
150. **Nagano, T.** Superplasticity of liquid-phase-sintered β-SiC with Al₂O₃-Y₂O₃-AlN additions in an N₂ atmosphere / *T. Nagano, K. Kaneko* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 83, № 10. — P. 2497–2502.
151. **Kim, Y.-W.** Microstructure control of liquid-phase sintered β-SiC by seeding / *Y.-W. Kim, M. Mitomo, G.-D. Zhan* // *J. Mater. Sci. Lett.* — 2001. — Vol. 20. — P. 2217–2220.
152. **Zhan, G.-D.** Effect of β-to-α phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics / *G.-D. Zhan, R.-J. Xie, M. Mitomo, Y.-W. Kim* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 5. — P. 945–950.
153. **Mandal, S.** Gas pressure sintering of β-SiC – γ-AlON composite in nitrogen/argon environment / *S. Mandal, A. S. Sanyal, K. K. Dhrupta, S. Ghatak* // *Ceram. Int.* — 2001. — Vol. 27. — P. 473–479.
154. **Kim, W.** Texture development and phase transformation in liquid-phase-sintered SiC ceramics / *W. Kim, Y.-W. Kim, M.-H. Choi* // *Mater. Sci. Forum.* — 2002. — Vol. 408–412. — P. 1693–1698. ■

Получено 14.08.18

© С. Н. Перевислов, М. В. Томкович,
А. С. Лысенко, М. Г. Фролова, 2018 г.



К. Т. Н. М. Е. Воронков, Д. Т. Н. А. С. Брыков,
О. К. Некрасова (✉), С. С. Павлов

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

УДК 666.974.6

ВЛИЯНИЕ ПИРОКАТЕХИНА НА СВОЙСТВА БЕСЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КОЛЛОИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) в дозировке 0,005–0,010 % от массы твердых компонентов оказывает сильное пластифицирующее действие на смеси, состоящие из полифракционного корундового заполнителя и связующего — коллоидного раствора SiO_2 , стабилизированного ионом аммония, предназначенные для изготовления бесцементного огнеупорного бетона. Получены огнеупорные составы самоуплотняющейся консистенции при минимальном содержании воды.

Ключевые слова: коллоидный кремнезем, корундовый бетон, дефлокулянт, пирокатехин.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из развиваемых в настоящее время направлений технологии глиноземистых огнеупоров заключается в сокращении содержания гидравлического связующего (высокоглиноземистого цемента) в их составе вплоть до полного его замещения другими видами вяжущих материалов, не содержащих CaO [1–6]. К числу таких вяжущих относятся гидратируемый глинозем, фосфатные связки, коллоидные растворы (золи) кремнезема и глинозема. Наиболее востребованными являются сравнительно недорогие и наиболее простые в технологическом обращении золи кремнезема (стабилизированные коллоидные растворы SiO_2). Бесцементные огнеупоры на кремнезольевых связующих по сравнению с огнеупорами на высокоглиноземистых цементах в меньшей степени чувствительны к режиму сушки, а формирование фазы муллита в процессе обжига обеспечивает изделию высокие технические показатели [2]. Возможность приме-

нения огнеупоров на водной дисперсии SiO_2 основывается на том, чтобы присутствие кремнезема не оказывало вредного воздействия на материалы, контактирующие с огнеупором [2]. Ограничением является также невозможность производить на основе зольей SiO_2 готовые к применению «одноупаковочные» сухие огнеупорные смеси.

Немаловажной проблемой применения коллоидных связующих является отсутствие стабильного ассортимента совместимых с ними функциональных добавок, прежде всего ориентированных на регулирование реологических свойств растворов и бетонных смесей [7]. Многие добавки, предназначенные для портландцементных композиций, в огнеупорных глиноземистых бетонах, обладающих высокой дисперсностью и весьма низкими значениями водоцементного соотношения, оказываются малоэффективными, особенно в присутствии коллоидных (нанодисперсных) частиц SiO_2 , несущих на своей поверхности отрицательный заряд. Примером могут служить водорастворимые полимеры с длинными боковыми цепями, широко используемые в качестве диспергаторов (дефлокулянтов) [8].

В случае глиноземистых суспензий с плотной упаковкой частиц лучший результат в отношении регулирования реологических свойств обеспечивается молекулами с небольшой молекулярной



О. К. Некрасова
E-mail: nekrasova-ok@yandex.ru

массой, имеющими в составе группы COOH и OH, способные диссоциировать в воде; такие ионизированные молекулы, особенно способные к хелатообразованию, активно сорбируются на поверхности частиц твердой фазы, сообщая им отрицательный заряд. К таким добавкам относятся алифатические и ароматические оксикарбоновые кислоты, производные многоатомных фенолов [9]. Эффективность таких добавок в составе глиноземистых суспензий в значительной степени зависит от значения pH среды [7–9]. Наилучший эффект достигается, когда показатель pH суспензии и константа кислотной диссоциации химической добавки оказываются сопоставимыми, поскольку при этом адсорбция молекул добавки на поверхности частиц оказывается максимальной. Например, лимонная кислота (трехосновная кислота с константой кислотности pK_a 3,5–5,8) является эффективным диспергатором глиноземистых суспензий [10], однако ее эффективность резко снижается при значениях $pH > 10$ [8]. На глиноземистые суспензии, содержащие водную дисперсию SiO_2 с таким показателем pH, лимонная кислота оказывает дестабилизирующий эффект, приводя к практически мгновенной потере подвижности [7]. С другой стороны, галловая кислота (3,4,5-тригидроксibenзойная кислота со значениями pK_a для групп OH более 8,5) весьма эффективно способствует сохранению подвижности огнеупорных композиций, состоящих из полифракционного глиноземсодержащего заполнителя и кремнеземсодержащего коллоидного связующего, стабилизированного в щелочной области ($pH > 10$) [7].

В работах [11–13] было установлено, что простейший представитель двухатомных фенолов 1,2-дигидроксибензол, или пирокатехин, способен образовывать прочные хелатные комплексы со многими видами ионов (кальцием, алюминием, кремнием, железом), даже в мизерных дозировках оказывает очень сильный пластифицирующий эффект на глиноземистые и портландские цементы. Эффективность малых дозировок может свидетельствовать о ключевой роли сорбционных процессов с его участием на поверхности минеральных фаз. Пирокатехин является очень слабой кислотой, его pK_a составляет 9,48, что

может служить предпосылкой для изучения его влияния на реологические свойства глиноземсодержащих суспензий, содержащих коллоидные частицы кремнезема, стабилизированные в щелочной области pH. По сравнению с галловой кислотой пирокатехин является более доступным представителем многоатомных фенолов. В работе [9] показано, что способность молекул пирокатехина сорбироваться на частицах Al_2O_3 водных суспензий с различными показателями pH возрастает с увеличением pH среды и достигает максимума при значениях pH 8–9.

Цель работы — произвести сравнительное исследование физико-механических свойств ультранизкоцементных и бесцементных огнеупорных бетонов на корундовом заполнителе с применением в качестве связующих высокоглиноземистого цемента ВГЦ и коллоидной дисперсии SiO_2 , в качестве дефлокулянтов — промышленных поликарбоксилатных эфиров и 1,2-дигидроксибензола (пирокатехина).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы следующие материалы: заполнитель — электрокорунд марки ЗК-95 (ГОСТ 23037–99) трех фракций (<0,063, <1 и 1–3 мм), высокоглиноземистый цемент SRB-710 (Kerneos), бесщелочной коллоидный раствор SiO_2 Лейксил 30-А (ООО «НТЦ «КОМПАС»), содержащий не менее 30 % SiO_2 (ион-стабилизатор NH_4^+), реактивный глинозем (РГ) Nabalox NO 725-10 (Nabaltec), дефлокулянты Peramin AL 200 и AL 300 (Kerneos), пирокатехин, очищенный сублимацией, $T_{пл} = 104$ °С. Основные составы растворов смесей, изготовленных и испытанных в ходе работы, представлены в табл. 1. Фракционный состав бетонов рассчитан по модели Функа – Дингера при коэффициенте распределения n , равном 0,45.

Композиции 1 и 2 представляют собой соответственно низкоцементный и ультранизкоцементный бетоны на ВГЦ; в композициях 3–6 в качестве связующего применялся коллоидный SiO_2 ; в составе 7 применялись оба вида связующе-

Таблица 1. Составы бетонных смесей

Компонент	Содержание, мас. %, в составах						
	1	2	3	4	5	6	7
Корунд фракции, мм:							
1–3	40	40	40	40	40	40	40
<1	25	25	25	25	25	25	25
<0,063	20	24	25	25	25	25	24
РГ Nabalox NO 725-10	10	10	10	10	10	10	10
ВГЦ SRB-710	5	1	–	–	–	–	1
Peramin AL 200	0,05	0,05	–	–	0,05	–	0,1
Peramin AL 300	0,05	0,05	–	–	0,05	–	–
Пирокатехин	–	–	–	–	–	0,01	–
Лейксил 30-А	–	–	8,1	4,3	8,1	7,3	4,3
Вода	4,7	4,5	–	2,7	–	–	2,5
Суммарное содержание воды (влажность бетонной смеси), %	4,7	4,5	5,7	5,7	5,7	5,1	5,5

го. Значение минимально возможной влажности бетонной смеси в каждом случае подбиралось для обеспечения такой подвижности смеси, при которой ее укладка в форму могла обеспечиваться за счет ее самоуплотнения, без дополнительного вибрирования. В композиции 4 содержание коллоидного SiO₂ уменьшено примерно в 2 раза по сравнению с композицией 3. В композиции 5–7 вводились дефлокулирующие добавки с целью сравнения их эффективности в данных составах.

Сухие компоненты смешивали в лабораторном смесителе в течение 1 мин, затем добавляли жидкую часть (воду, золь или оба этих компонента), полученную смесь смешивали еще 2 мин до получения однородной массы. Приготовленными смесями заполняли формы-балки размерами 40×40×160 мм. Формы с образцами выдерживали 1 сут в условиях комнатной влажности 50–60 % при 20–24 °С, после чего образцы извлекали из форм. Далее образцы выдерживали в сушильном шкафу при 100–110 °С до постоянной массы. Образцы обжигали в электропечи СНОЛ 12/16 в воздушной атмосфере по следующему режиму: в течение 2 ч температуру в печи поднимали до заданного уровня и выдерживали в течение 6 ч, затем печь отключали, а образцы охлаждали в закрытой печи до комнатной температуры.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли при помощи гидравлического прессы по методике, аналогичной ГОСТ 310.4 в части п. 2.2.10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение в составе огнеупорных смесей на коллоидном связующем дефлокулянтов Regamin не дало положительного результата (состав 5): введение дефлокулянта не повышало подвижность бетонной смеси. Применение пирокатехина (состав 6) в этом качестве обеспечило заметный пластифицирующий эффект, позволяющий сократить общее содержание воды в системе. Совместное применение коллоидного SiO₂ и ВГЦ (состав 7) привело к быстрому схватыванию ВГЦ и потере подвижности бетонной смеси. По этим причинам составы 5 и 7 в работе не исследовались.

В табл. 2 представлены значения $\sigma_{сж}$ при распалубке образцов бетонов исследуемых составов после выдержки 1 сут, $\sigma_{сж}$ после сушки, а так-

же $\sigma_{сж}$ после обжига при 800–1500 °С (значения определяли при комнатной температуре).

Низкоцементный состав имеет наиболее высокий $\sigma_{сж}$ при распалубке, достигающий 30–40 МПа, тогда как $\sigma_{сж}$ при распалубке образцов на коллоидном SiO₂ оказывается сравнительно низким, сопоставимым с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементных составов. После выдержки 1 сут $\sigma_{сж}$ состава 6 с добавкой пирокатехина превосходит $\sigma_{сж}$ других составов на коллоидном SiO₂, что, по-видимому, связано с меньшей влажностью бетона и более плотной упаковкой частиц, достигаемой за счет пластифицирующего действия пирокатехина.

Стоит отметить, что в состав бетонов не вводились компоненты, способные ускорить время гелеобразования коллоидного SiO₂, поэтому низкий $\sigma_{сж}$ после выдержки 1 сут обусловлен, в том числе, его неполной коагуляцией за счет постепенного высыхания балок в формах в воздушно-сухих условиях в течение первых суток хранения. Вместе с тем $\sigma_{сж}$ на уровне 2 МПа считается достаточным для технологического обращения с изделием перед обжигом.

Сравнение $\sigma_{сж}$ после сушки образцов до постоянной массы показывает, что для составов на коллоидном SiO₂ $\sigma_{сж}$ ожидаемо снижается пропорционально содержанию введенного в систему SiO₂, которое составляет 2,4 и 1,3 % от массы сухой части для составов 3 и 4 соответственно. При этом $\sigma_{сж}$ состава 4 сопоставим с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементного бетона состава 2 (1 % ВГЦ) и даже несколько ее превосходит.

Кинетика нарастания $\sigma_{сж}$ после обжига низкоцементного (состав 1) и ультранизкоцементного (состав 2) бетона соответствует литературным данным — $\sigma_{сж}$ составов с ВГЦ проходит через минимум, в данном случае при 800 °С, и в дальнейшем нарастает.

При обжиге бесцементных бетонов (составы 3, 4, 6) $\sigma_{сж}$ проходит через максимум в области 1200 °С, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается определенный спад, что, возможно, связано с появлением усадочных трещин, которые были отмечены на образцах. Стоит отметить, что составы на коллоидном SiO₂ в целом характеризуются большими усадочными деформациями при обжиге, чем бетоны на ВГЦ, что может обусловить практическую необходимость применения противоусадочных добавок.

Таблица 2. Значения $\sigma_{сж}$, МПа, образцов бетонов разных составов после сушки и обжига

Температурный режим	Состав бетона*				
	1 (4,7)	2 (4,5)	3 (5,7)	4 (5,7)	6 (5,1)
Распалубка при 20 °С	37	3,1	2,3	1,4	2,7
Сушка при 110 °С	79	9,5	30	13	28
Обжиг при температурах, °С:					
800	68	6,2	74	43	–
1200	143	37	180	155	165
1300	156	47	171	147	–
1400	174	67	155	153	–
1500	172	86	146	149	141

* В скобках дано суммарное содержание воды в бетонной смеси (влажность), % от сухой части.

Таблица 3. Влияние дозировки пирокатехина на $\sigma_{сж}$ при распалубке и после сушки

Содержание, мас. %			Общая влажность, %	$\sigma_{сж}$, МПа	
пирокатехин	кремнезоль	вода		при распалубке после выдержки 1 сут	после сушки
0	3,3	3,30	5,60	1,7	15,5
0,005	3,3	2,50	4,80	3,1	24,2
0,01	3,3	2,45	4,75	2,2	24,4
0,03	3,3	2,45	4,75	1,7	20,6

Стоит отметить, что $\sigma_{сж}$ всех составов на коллоидном SiO_2 после термообработки во всем исследуемом диапазоне температур превосходит $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементного бетона, несмотря на его более низкую влажность. Данный эффект можно объяснить типичным разупрочнением структуры цементосодержащих бетонов при высоких температурах, с одной стороны, и наличием коллоидных частиц SiO_2 , интенсифицирующих спекание в бесцементных составах 3, 4, 6, — с другой.

Добавка пирокатехина в составе 6 положительно влияет на подвижность смеси на этапе ее приготовления и укладки и позволяет снизить влажность смеси, однако не оказывает заметного влияния на $\sigma_{сж}$ бетона при сушке и обжиге. Для определения влияния дозировки пирокатехина на $\sigma_{сж}$ при распалубке и $\sigma_{сж}$ при сушке были изготовлены образцы бетона состава 2 с заменой ВГЦ на коллоидный SiO_2 при его дозировке 3,3 % (1 % по SiO_2). Дозировка пирокатехина составила 0,005, 0,01 и 0,03 % по массе сухой части. Результаты представлены в табл. 3.

Введение в качестве дефлокулянта пирокатехина в дозировке всего 0,005 % позволяет снизить влажность смеси до 4,8 % по сравнению с 5,6 % для контрольного образца при сохранении самоуплотняющейся консистенции бетонной смеси.

Библиографический список

1. **Lee, W. E.** Castable refractory concretes / *W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang* [et al.] // *Int. Mater. Rev.* — 2001. — Vol. 46, № 3. — P. 145–167.
2. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / *M. Nouri-Khezrabad, M. A. L. Brulio, V. C. Pandolfelli* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
3. **Ismael, M. R.** Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina / *M. R. Ismael, R. Salomzo, V. C. Pandolfelli* // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — Vol. 86, № 9. — P. 58–62.
4. **Ismael, M. R.** Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables / *M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomro, V. C. Pandolfelli* // *Refractories Applications and News.* — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.
5. **Sarkar, R.** Silica sol bonded high alumina castable: effect of reduced sol / *R. Sarkar, A. Kumar, S. P. Das, B. Prasad* // *Refractories Worldforum.* — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 83–87.
6. **Jiquan, X.** The characteristics of silica-sol combining refractories / *X. Jiquan, P. Yuntao, X. Dayong, M. Xuesong* // *Adv. Mater. Res.* — 2012. — Vol. 396/398. — P. 288–291.
7. **Nouri-Khezrabad, M.** Rheological performance of high alumina nano-bonded refractory castables containing carboxylic acids as additives / *M. Nouri-Khezrabad, V. R. Salvini, A. P. Luz* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41. — P. 11251–11256.
8. **Stuart, A. R.** Selection of dispersants for high-alumina zero-

Дальнейшее повышение содержания пирокатехина вплоть до 0,03 % не приводит к существенному увеличению подвижности, но негативно сказывается на $\sigma_{сж}$ при распалубке составов и несколько снижает $\sigma_{сж}$ после сушки. Оптимальная дозировка пирокатехина в подобных составах корундовых бетонов находится в области около 0,005 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол) оказывает выраженный пластифицирующий эффект на матричную часть корундовых бетонных масс, и в дозировках 0,005–0,030 % не оказывает коагулирующего воздействия на растворы коллоидного SiO_2 . Это позволяет применять его в бесцементных корундовых бетонах с кремнезоль-связующим в качестве дефлокулирующей добавки. Распространенные на практике промышленные дефлокулянты на основе органических полимеров оказывают дестабилизирующее действие на кремнезоли.

Корундовые бетоны на коллоидном SiO_2 показывают сопоставимый $\sigma_{сж}$ при распалубке с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементных бетонов и превосходят их по $\sigma_{сж}$ после сушки и термообработки при сопоставимом содержании связующего (ВГЦ и коллоидного SiO_2) в составе бетонов около 1 %.

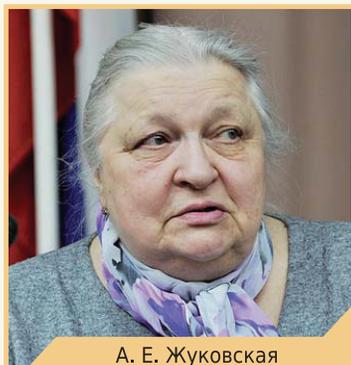
- cement refractory castables / *A. R. Stuart, V. C. Pandolfelli, E. Tervoort, L. J. Gauckler* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 997–1004.
9. **Hidber, P. C.** Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions / *P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 17. — P. 239–249.
10. **Hidber, P. C.** Citric acid for aqueous alumina suspensions / *P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1857–1867.
11. **Justnes, H.** Acceleration by retardation in hydration process for cement-based materials / *H. Justnes* // *J. Chin. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 38. — P. 1618–1622.
12. **Брыков, А. С.** Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период / *А. С. Брыков, Н. С. Парицкая, М. В. Мокеев* // *Цемент и его применение.* — 2016. — Вып. 6. — С. 80–82.
13. **Brykov, A.** Peculiar set-retarding effect of miserly amounts of pyrocatechol on calcium aluminate cement hydration / *A. Brykov, M. Voronkov, O. Nekrasova, M. Mokeev* // *Materials Sciences and Applications.* — 2018. — Vol. 9, № 5. — P. 455–463. ■

Получено 14.08.18

© М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. К. Некрасова, С. С. Павлов, 2018 г.



**Ученые Санкт-Петербургского технологического института
и его выпускники участвуют в ежегодных конференциях
огнеупорщиков и металлургов,
сотрудничают с журналом «Новые огнеупоры»,
являясь членами редколлегии журнала и его активными авторами**



А. Е. Жуковская



А. Н. Травицкова



В. В. Булин



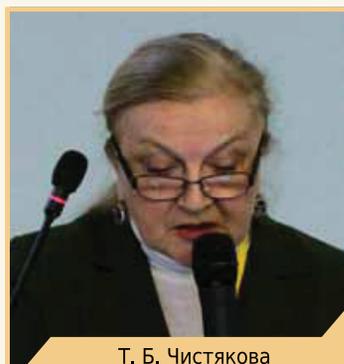
Г. В. Филин



И. И. Козелкова



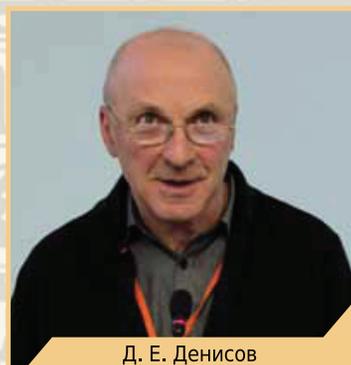
В. А. Мусевич



Т. Б. Чистякова



А. В. Витовский



Д. Е. Денисов



Л. М. Аксельрод



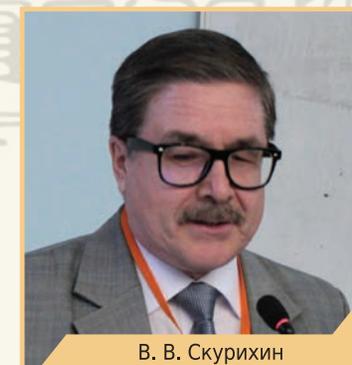
Д. А. Коротаев



А. С. Патраков



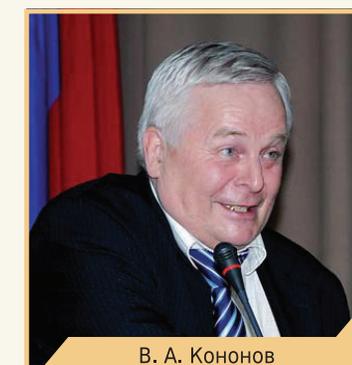
П. С. Гудовских



В. В. Скурихин



В. В. Козлов



В. А. Кононов

К. т. н. Н. Н. Шустров¹, д. т. н. В. Г. Пузач¹, С. А. Безенков² (✉)

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

² АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка Московской обл., Россия

УДК 666.762.42:666.1.031.5

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧАХ

Приведен опыт применения огнеупорных материалов на основе оксида хрома в электрических стекловаренных печах при производстве стекловолокна. Отмечена перспективность использования хромоксидных огнеупоров с точки зрения надежности эксплуатации и продолжительности кампании печей.

Ключевые слова: производство стекловолокна, электрическая стекловаренная печь, огнеупорные материалы, удельное электрическое сопротивление.

В России при производстве стекловолокна используют стекла с малым содержанием щелочей (от 0,5 до 2 %), в результате чего к огнеупорным материалам для стекловаренных печей предъявляются особые требования. Оценка стеклостойчивости ряда огнеупорных материалов к различным составам стекол [1] является важной задачей.

В настоящей статье представлены результаты испытаний стеклостойчивости ряда огнеупорных материалов, в том числе на основе оксида хрома (Cr_2O_3 96 %, TiO_2 4 %), при производстве стекловолокна в опытно-промышленных электрических печах. Применение хромоксидных огнеупоров диктуется необходимостью увеличения кампании печи и качеством выпускаемой продукции. Однако применение хромоксидных огнеупоров в электрических стекловаренных печах является непростой задачей из-за быстрой коррозии огнеупоров

и перераспределения потоков мощности по рабочему объему печи. В ряде зарубежных патентов показано, как решается эта задача. Например, представлена конструкция печи с токопроводящими стенами бассейна и боковыми электродами, которая применяется в производстве стекловолокна. Все электроды одной стены присоединяются к одной фазе, а электроды противоположной — к другой. На основании литературных данных и проводимых исследований были разработаны и испытаны различные конструкции электрических стекловаренных печей для варки стекла марки Е [2–7]. Установлено, что решающее значение для процесса варки имеет электропроводность стекломассы, которая определяет весь ход варки и зависит от различных факторов, основными из которых являются химический состав стекла и температура стекломассы. В табл. 1 приведен химический состав стекла марок Е и ВМ-1, используемых в

Таблица 1. Химический состав стекла марок Е и ВМ-1

Марка стекла	Массовая доля, %								
	SiO_2	Fe_2O_3	V_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	F_2	R_2O	TiO_2
Е	53,0	0,4	10,0	15,0	17,0	4,0	0,3	0,5	0,08
ВМ-1	56,0	–	–	25,0	–	15,0	–	2,0	2,00

Таблица 2. Физические свойства стекла марок Е и ВМ-1

Марка стекла	Плотность, г/см^3	Модуль упругости, 10^7 МПа	Температура размягчения, °С, при вязкости, Па·с		Температура кристаллизации, °С		Температура варки, °С	Вязкость при варке, Па·с	Электрические свойства при 20 °С	
			$10^{6,6}$	10^{12}	min	max			$\text{tg}\delta, 10^{-4}$	ϵ
			Е	2,54	8550	840			630	1130
ВМ-1	2,60	10000	871	653	1350	1000–1250	1560–1580	8	44–50	6,50–7,04



С. А. Безенков

E-mail: bezenkovsergej@yandex.ru

производстве стекловолокна, в табл. 2 — физические свойства стекол.

Электропроводность стекла зависит в основном от содержания в нем щелочных оксидов: чем их больше в составе стекла, тем выше его

электропроводность. При этом наибольшее влияние оказывает оксид лития, наименьшее — оксид калия; оксид натрия имеет промежуточное значение. К оксидам, снижающим электропроводность, относятся SiO_2 и V_2O_3 . Особенности стекол, представленных в табл. 1, являются незначительное количество содержащихся в них щелочей (от 0,5 до 2 %) и высокая температура верхнего предела кристаллизации (от 1130 до 1450 °С). Исходя из этого, для продления кампании печи и повышения качества выпускаемой продукции особое внимание в конструкции печей уделяется огнеупорным материалам.

На рис. 1 показана зависимость удельного электрического сопротивления огнеупоров, содержащих оксид хрома, от температуры. Для сравнения представлены аналогичные зависимости для огнеупоров с высоким удельным сопротивлением (кривые 2, 3, 7) как для бесщелочного стекла марки Е (кривая 6), так и для щелочного стекла марки А (кривая 5). Анализ кривых показывает, что хромосодержащие огнеупорные материалы имеют более низкое удельное электрическое сопротивление, чем бесщелочное стекло, и практически находятся на одном уровне со щелочным стеклом. Это вызывает затруднение при использовании хромосодержащих огнеупоров в электрических стекловаренных печах и в печах с дополнительным электроподогревом при варке щелочного стекла. В табл. 3 приведены составы и основные свойства огнеупорных материалов, применяемых в стекловаренных печах как у нас в стране, так и за рубежом. Огнеупоры имеют различное содержание R_2O и, соответственно, разное удельное электрическое сопротивление.

На основании ранее проведенных исследований разработаны и испытаны два варианта

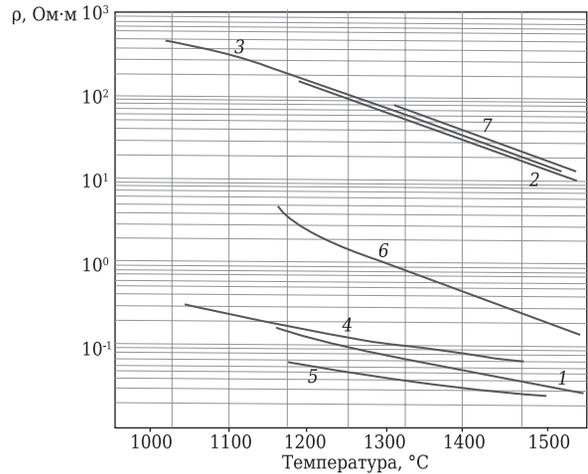


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ разных огнеупоров и стекол: 1 — С1215; 2 — бакор-47; 3 — ZS-1300; 4 — ХЦ-45; 5 — стекло А; 6 — стекло Е; 7 — бакор-33

конструкции опытной электрической печи для варки алюмоборосиликатного стекла марки Е. На рис. 2, а показан первый вариант электрической стекловаренной печи. Печь имеет прямоугольную форму, донные электроды расположены по длине печи в три ряда, боковые внутренние стены выложены из токопроводящего хромосиликатного огнеупора С1215 (фирмы SEPR) толщиной 75 мм, затем из цирконового ZS-1300 толщиной 75 мм. Для исключения прохождения тока по электропроводным стенам и, как следствие, преждевременного разрушения хромосиликатного огнеупора вдоль боковых стен располагаются ряды электродов, присоединенные только к одной фазе. Торцевые стены бассейна, вдоль которых расположены электроды разных фаз, на

Таблица 3. Состав и свойства огнеупоров

Огнеупор	Химический состав, мас. %									Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O			
Из плавного кварца	99,00	0,14	—	—	0,02	0,18	0,02	—	0,28	2,2	5–6	2,09
Бакор-33	13,76	48,87	33,68	0,12	0,12	1,04	0,14	—	1,87	3,80–3,90	1–3	2,33–2,91
Бакор-41,	12–	41–	41–	0,40	0,20	0,20	0,10	—	0,80–	4,00–4,13	1–2	4,07
бакор-45	13	42	45						1,00			
Цирконовый:												
высокоплотный 1	31,2	1,08	66,20	0,36	0,16	—	—	—	—	4,60–4,64	0,6–9,2	3,37
плотный 2	30,4	0,88	64,84	0,33	0,50	—	—	—	—	4,59–4,61	10,6	2,50–3,02
Цирконовый ZS-1300	34,4	0,40	64,90	1,20	0,12	0,10	0,18	—	0,10	4,54	0,5	3,31
Хромосиликатный:												
С1215	0,50–	0,37–	—	3,21–	0,43–	0,40–	0,18–	90,8–	0,05–	5,07	16	5,91
	2,16	1,51		4,90	0,72	0,50	0,45	92,5	0,21			
ХСУ	0,48–	0,79–	—	3,47–	0,42–	0,12–	0,10–	92,8–	0,05–	—	17–18	2,56–2,79
	0,59	0,88		4,20	0,76	0,20	0,20	94,5	0,20			
Хромосодержащий:												
ХАЦ-30	16	28	24	—	—	—	—	30	1,0	3,30	—	—
ХЦ-45	16	5,0	32	—	—	—	—	45	1,0	3,50	2,3	—

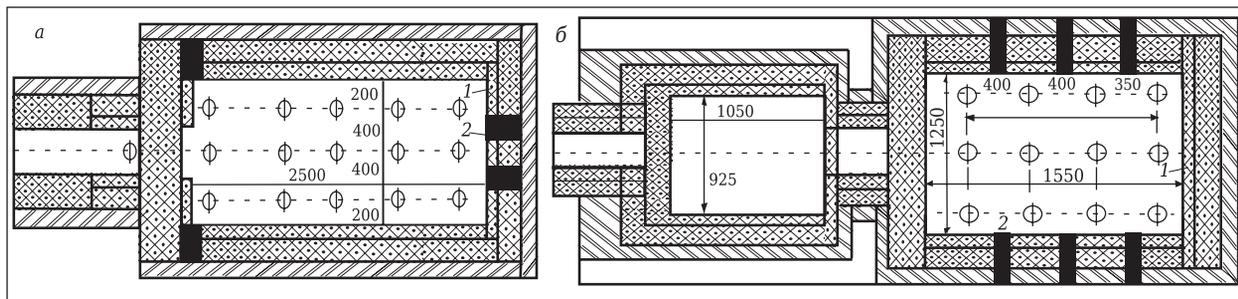


Рис. 2. Электрическая стекловаренная печь с продольным (а) и поперечным (б) направлением силовых линий: 1 — огнеупор С1215; 2 — электроизоляционные вставки из огнеупора ZS-1300

участках между электродами разделены электроизоляционным огнеупором по высоте. Второй вариант конструкции печи (рис. 2, б) имеет некоторые принципиальные отличия. Если в первом варианте использовано поперечное направление силовых линий тока, то во втором варианте силовые линии располагаются вдоль боковых стен. Конструкция требует установки на дне печи большого количества электроизоляционных вставок из цирконового огнеупора.

Опытные варки стекла были проведены в электрических печах двух вариантов конструкции. После проведения опытных варок и получения партии стеклошариков печи были остановлены, из них была слита стекломасса для исследования состояния огнеупорной кладки

варочных бассейнов. Установлено, что после 10 мес эксплуатации печи с продольным направлением силовых линий разъединение хромоксидного огнеупора незначительно и равномерно по всей боковой поверхности (рис. 3). Состояние огнеупорной кладки печи с поперечным направлением силовых линий показано на рис. 4. Боковые стены разрушены равномерно, причем заметно, что разрушение хромоксидного огнеупора в зоне максимальных температур невелико. Вставки из цирконового огнеупора имеют более выраженные глубокие следы разрушения.

В табл. 4 приведены основные технологические параметры работы печей, в табл. 5 — выработочные свойства стеклошариков, изготовленных в этих печах. Сравнительный анализ

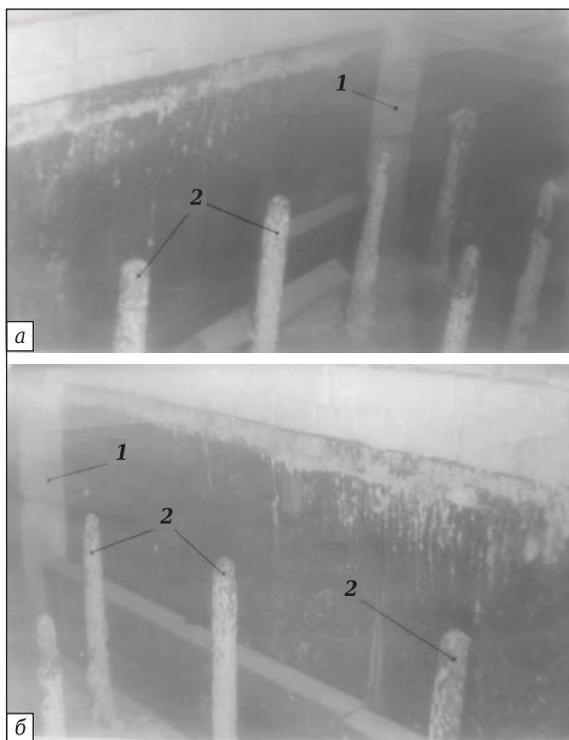


Рис. 3. Состояние огнеупорной кладки печи с продольным направлением силовых линий: а и б — соответственно левая и правая боковые стены; 1 — электроизоляционные вставки из цирконового огнеупора; 2 — молибденовые электроды

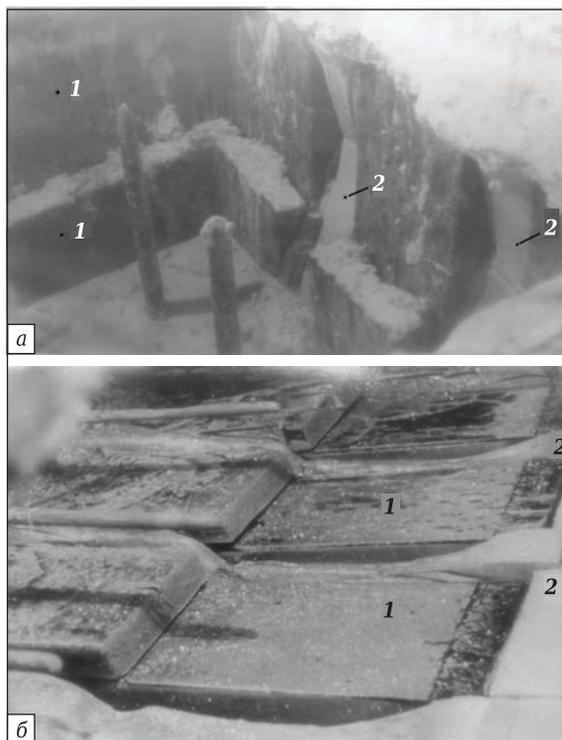


Рис. 4. Состояние огнеупорной кладки печи с поперечным направлением силовых линий: а — угол печи; б — боковая стена; 1 — хромоксидный огнеупор; 2 — электроизоляционные вставки из цирконового огнеупора

Таблица 4. Технологические параметры работы печей разных конструкций

Технологические параметры	Расчетный параметр	Электрическая печь		Газовая печь
		вариант 1	вариант 2	
Удельный съем стекломассы, кг/(м·сут)	1250	1070	1090	500
Расход электроэнергии, кВт·ч	281,25	256,31	261,40	–
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	2,25	2,06	2,08	–
Температура стекломассы, °С	1550	1560	1560	1510–1530
Напряжение, В:				
зоны № 1	–	135	138	–
зоны № 2	–	110	112	–
Ток, А:				
зоны № 1	–	600	594	–
зоны № 2	–	425	430	–

состояния огнеупорной кладки двух опытных печей позволяет сделать вывод, что применение хромоксидных огнеупоров совместно с цирконовым (который играет роль токонепроводящих вставок в торцевых стенах печи) вполне оправдано для варки стекла марки Е. Следует отметить, что бадделеитокорундовые огнеупоры в процессе работы могут оказывать негативное влияние на выработочные свойства стекловолокна, загрязняя стекломассу продуктами коррозии огнеупора.

На основании опыта эксплуатации экспериментальных печей и освоения технологии электроварки стекла Е была спроектирована и построена опытно-промышленная электрическая печь производительностью 6 т/сут. Однако проверить

Библиографический список

1. Манвелян, М. Г. Электроварка стекла / М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. А. Костанян [и др.]. — Ереван : Армянское изд., 1962. — 391с.
2. Станек, Я. Электрическая варка стекла / Я. Станек. — М. : Легкая индустрия, 1979. — 247 с.
3. Технология стекла. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1967. — 564 с.
4. Трунова, Т. К. Расчет удельного сопротивления расплавлен стекла / Т. К. Трунова, Л. А. Бахвалов // Стекло и керамика. — 1981. — № 1. — С. 11, 12.
5. Jarosik, V. Elektrické rody in Skarské melt aggregates / V. Jarosik // Glass and Ceramics. — 1972. — Vol. 22, № 8. — P. 203–205.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Таблица 5. Выработочные свойства стеклошариков из стекла Е

Показатель выработки стекловолокна	Стеклошарики, полученные в печи		
	электрической		газовой
	вариант 1	вариант 2	
Обрывы стекловолокон, отнесенные на: 1 кг годного стекловолокна	0,114	0,119	0,276
1 бобину	0,084	0,115	0,165
Количество бобин, %:			
переведенных без обрыва	36,41	33,01	74,66
Средняя производительность стекловолокна, кг/сут	94,38	91,87	84,94
Удельный расход стеклошариков, кг/кг стекловолокна	126,15	120,74	112,56
Удельный расход	1,170	1,280	1,208

долговечность работы огнеупорной кладки не представилось возможным из-за преждевременной остановки печи по техническим причинам.

В целом по результатам проведенных работ можно сделать следующие выводы:

- применение токопроводящих хромоксидных огнеупоров дало положительный эффект с точки зрения надежности эксплуатации и продолжительности кампании печей при варке бесщелочного стекла марки Е;
- коррозионная стойкость хромоксидных огнеупоров значительно выше, чем у бадделеитокорундовых и цирконовых;
- удельный съем стекломассы в электрических печах в 2 раза больше, чем в газовых.

6. Penberty, L. Recent history of electric melting of glass / L. Penberty // The Glass Industry. — 1973. — Vol. 54, № 6. — P. 18, 19.
7. Nemecek, M. Similarity criteria temperature and electric keno / M. Nemecek // Glass and Ceramics. — 1978. — Vol. 28. — P. 297–301. ■

Получено 09.07.18
© Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач,
С. А. Безенков, 2018 г.

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания



www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials

Д. т. н. И. Д. Кашцев¹, к. т. н. К. Г. Земляной¹ (✉), А. Р. Хафизова¹,
к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.974.64

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БЕТОНОВ

Исследована возможность получения вибро- и саморастекающихся низкоцементных периклазовых бетонов. Показано, что в традиционных условиях приготовление бетонной смеси заполнитель и тонкомолотая составляющая на основе плавленного периклаза практически не гидратируются: содержание брусита через 3 сут твердения бетона не превышает 1 %. Полученные данные могут послужить основой для дальнейшей разработки магнезиальных бетонов с улучшенными физическими свойствами.

Ключевые слова: периклаз, низкоцементные бетоны, гидратация, брусит.

Основной тенденцией развития огнеупорных материалов является снижение удельного расхода на тонну выпускаемой продукции [1]. Одним из путей решения этой задачи является использование неформованных материалов в виде бетонов, торкрет-масс и набивных масс, так как неформованные огнеупоры превосходят формованные по таким показателям, как затраты на производство, эффективность укладки, долговечность, безопасность, расход материалов и т. д. Это направление в полной мере оправдало себя в области алюмосиликатных огнеупорных материалов [2, 3], но в незначительной степени применяется к основным огнеупорам. Из широко применяемых в настоящее время неформованных огнеупорных материалов основного состава можно назвать только магнезиально-силикатные торкрет-массы для футеровки рабочего слоя промежуточного ковша МНЛЗ [4] и периклазовые, периклазодоломитовые порошки для наварки подин плавильных печей.

С учетом последних достижений, полученных в области производства неформованных огнеупоров, задача по разработке высокомагнезиальных саморастекающихся бетонов становится все более актуальной [5–8]. В различных исследованиях указывается на то, что при производстве магнезиальных мало- и низкоцементных бетонов с добавлением связки из микрокремнезема или гидратируемого глинозема вместо

кальцево-алюминатного цемента [5, 9–12] количество MgO в бетоне обычно ограничивается 10 мас. %, причем, как правило, в виде крупного заполнителя (крупнее 1 мм) [13].

Основным препятствием для широкого применения периклазовых монолитных огнеупоров является возможное проявление сильно выраженной гидратации, происходящей вследствие образования из MgO брусита Mg(OH)₂ при контакте с водой:



Гидроксид магния встречается обычно в виде кристаллической фазы, образующейся в средах с большим количеством воды, причем вода может быть как в жидком состоянии (например, в бетонах во время смешения и гидратации), так и в виде пара (например, во время сушки). В ходе этой реакции увеличивается pH системы, что может приводить к растворению в бетоне CO₂ из воздуха и образованию угольной кислоты H₂CO₃, которая также может вступать в реакцию с MgO с образованием карбоната MgCO₃ или гидрокарбоната магния MgCO₃·nH₂O [14]. Поскольку карбонат/гидрокарбонат магния образуются только на поверхности зерен периклаза, исход приведенной реакции обычно больше связан с присутствием брусита, а не магнезита или гидромагнезита [14].

В результате разной плотности MgO (ρ_{MgO} = 3,5 г/см³) и брусита (ρ_{Mg(OH)2} = 2,4 г/см³) эта реакция приводит к расширению системы в 2,5 раза. Как следствие, во время отвердевания и сушки могут образовываться трещины. На трещинообразование влияют такие факторы, как природа MgO (его предыстория, химическая активность, степень чистоты и т. д.), взаимодействие этой



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

фазы с другими соединениями бетона (связками, функциональными добавками), показатель пористости микроструктуры, от которого зависит степень компенсации реакции расширения [13]. Кроме того, гидратация MgO может влиять на реологию бетона, что приводит к необходимости использования большего количества воды, к сокращению периода удобоукладываемости и к ускорению ухудшения текучести [11]. Если эта реакция произошла до схватывания материала (во время хранения магнезиального сырья на складе или во время процесса замешивания), то образования трещин может и не быть, но произойдет увеличение пористости в ходе разогрева материала в диапазоне от 400 до 600 °C (в результате разложения брусита). Это влияет на механическую прочность бетона в указанном температурном диапазоне [15].

Настоящая статья посвящена изучению возможности разработки магнезиальных бетонов на основе гидравлических вяжущих для футеровки металлургических агрегатов. В первую очередь изучался вопрос гидратации периклаза в условиях получения низкоцементного огнеупорного бетона.

В качестве исходных материалов в работе использовали плавленный периклаз марки DTMF 92 фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм производства ООО «Группа «Магнезит», высокоглиноземистый цемент марки СА-270 и диспергирующие добавки марок M-ADS и M-ADW производства компании Almatiss.

Образцы готовили согласно ГОСТ Р 52541–2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний». Термообработку образцов проводили при 110 °C в течение 24 ч и подвергали обжигу при 600 и 1100 °C с выдержкой 2 ч при максимальной температуре обжига.

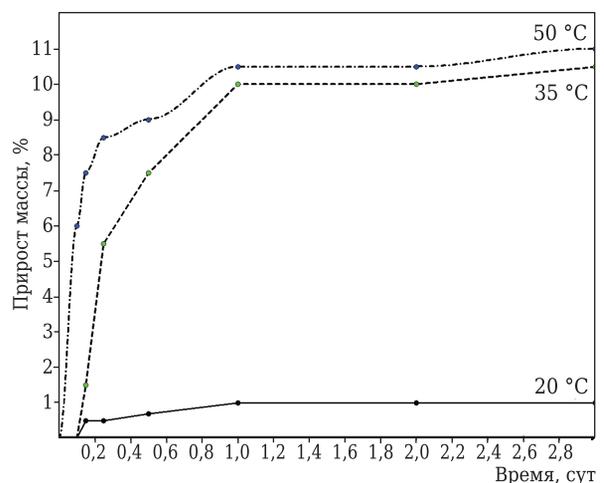
Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образцов проводили методом РФА. Для съемки рентгенограмм порошкообразных образцов использовали дифрактометр с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы Rigaku – Carl Zeiss, Япония, с программами управления и сбора данных Mini Flexguidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) [16]. Водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности образцов при сжатии — по ГОСТ Р 53065.2–2008.

Гидратацию электроплавленного MgO изучали на порошках фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм. Навеску порошка, прокаленного при 1000 °C до постоянной массы, выдерживали в

дистиллированной воде в течение 72 ч при 20, 35 и 50 °C, затем порошки сушили и определяли прирост массы. Изменение массы порошка фракции мельче 0,063 мм в зависимости от температуры и времени гидратации показано на рисунке. Видно, что гидратация тонкомолотой фракции периклаза заметно зависит от температуры: скорость гидратации возрастает особенно при 35 и 50 °C в течение первых суток, затем скорость взаимодействия снижается.

Образовавшийся слой MgO на поверхности кристаллов периклаза в дальнейшем оказывает сопротивление массопереносу, и реакция (1) переходит в диффузионный режим взаимодействия. Крупные фракции электроплавленного MgO гидратируются незначительно. При выдержке в течение 72 ч и максимальной температуре (50 °C) увеличение массы порошка не превышает 1,0–1,5 %.

Гидратация электроплавленного MgO, вероятно, относится к топомхимическим реакциям, имеющим индукционный период. Для фракций 3–1 и 0,5–1,0 мм он составляет 2–3 ч и практически отсутствует у тонкомолотого порошка MgO фракции мельче 0,063 мм. Процесс гидратации периклаза сопровождается разрушением кубической решетки MgO и образованием новой гексагональной структуры брусита Mg(OH) $_2$ и связан с объемным расширением и разрушением структуры брусита при дальнейшем нагревании. Реакция (1) образования брусита является суммарной (конечной), включающей ряд промежуточных процессов, в ходе которых на поверхности кристаллов периклаза образуются положительные ионы Mg(OH) $^+$, переходящие затем в водный раствор. Когда концентрация ионов Mg $^{2+}$ достигнет насыщения, происходит осаждение на поверхности периклаза гидроокиси магния Mg(OH) $_2$, переходящей затем в кристаллический брусит [17].



Зависимость гидратации порошка плавленного MgO фракции мельче 0,063 мм от времени выдержки в воде при разных температурах (указаны на кривых)

Зерновой и вещественный составы бетонной шихты:

Содержание, мас. %, в MgO фракции, мм:	
3–1.....	45
1,0–0,5.....	20
<0,063.....	29
Содержание, мас. %:	
CA-270.....	5
ADS.....	0,5
ADW.....	0,5
Вода сверх 100 %.....	5

Индекс растекаемости шихты при влажности 5 % составил 40 %. Результаты определения керамических свойств исследованного бетона представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Фазовый состав образцов

Фаза	Содержание, мас. %			
	до термообработки	после термообработки при температуре, °С		
		110	600	1100
MgO	94	96	99	98
Mg(OH) ₂	0,7	0,4	0,1	–
Ca ₂ Al ₂ O ₅ ·8H ₂ O	1,6	0,8	0,1	–
CaAl ₄ O ₇	1,2	0,5	0,4	–
CaAl ₂ O ₄	2,7	1,7	0,4	0,3
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	–	0,6	–	–
Al(OH) ₃	–	0,4	–	–
Al ₂ O ₃	–	–	0,3	0,8
MgAl ₂ O ₄	–	–	–	1,0
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	–	–	–	0,2

Таблица 2. Свойства полученных образцов

Образец	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
До термообработки	2,5	7,5	2,98	40
После термообработки при, °С:				
110	3,5	10,5	2,95	50
600	4,6	13,5	2,90	30
1100	5,5	17,0	2,90	16

Содержание гидратной фазы Mg(OH)₂ при всех температурах не превышает 0,7 мас. % и не может существенно влиять на стойкость бето-

на. Керамические свойства образцов до термообработки и высушенных при 110 °С находятся на уровне свойств алюмосиликатных бетонов. В процессе термообработки выше 600 °С происходит разрушение цементных кристаллогидратов, сопровождающееся повышением открытой пористости и снижением предела прочности, что свидетельствует об отсутствии спекания в системе. На это накладывается процесс шпинелеобразования (см. табл. 1), протекающий с увеличением объема продуктов реакции решетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс гидратации электроплавленного периклаза марки DTMF 92 фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм при 20, 35 и 50 °С и времени взаимодействия до 72 ч. Показано, что в наибольшей степени гидратируется порошок фракции мельче 0,063 мм и в первые сутки прирост массы составляет 10,5 % при температуре гидратации 50 °С. В дальнейшем процесс переходит в диффузионный режим взаимодействия, и к моменту времени выдержки 72 ч при тех же условиях прирост массы возрастает до 11 %. Крупные фракции MgO (3–1 и 1,0–0,5 мм) в аналогичных условиях гидратируются мало, прирост массы за 72 ч остается в пределах 1,0–1,5 %. Влияние гидратации периклаза марки DTMF 92 проверено на модельном составе периклазового бетона и исследованы его свойства.

Результаты были получены в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме: «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.10, договор № 02.G25.31.0141.

Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / Л. М. Аксельрод // Бюл. «Черная металлургия». — 2013. — № 3. — С. 125–142.
2. **Deneen, M.** Global Refractories set for recovery / M. Deneen // Industrial Minerals. — 2011. — № 5. — P. 29, 30.
3. **Schmidt-Whitley, R.** The Success Story of European Refractories / R. Schmidt-Whitley // Refractories worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 2. — С. 37–40.
4. **Илякин, А. В.** Новое поколение магнезиальных торкрет-масс ООО «Группа «Магнезит» / А. В. Илякин, П. А. Баранов, Е. И. Поспелова, А. Н. Амурзаков // Новые огнеупоры. — 2008. — № 7. — С. 17.

5. **Myhre, B.** Periclase castables based on the bond of MgO–SiO₂–H₂O: properties and current status / B. Myhre, C. Odegard, H. Feldborg // In Proceedings of 5th India International Refractories Congress. — 2002. Bhubaneswar, India. — P. 1–6.
6. **Сизиков, А. М.** Пути повышения качества магнезиальных бетонов / А. М. Сизиков, Е. В. Шаповалов. — Омск : СибАДИ, 2009. — 92 с.
7. **Ahari, K. G.** Hydration of refractory oxides in castable bond systems — I : alumina, magnesia and alumina-magnesia mixtures / K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 4. — P. 495–503.
8. **Altun, A.** Thermomechanical properties of the MgO based self-flowing castables / A. Altun // 48th

International Colloquium of Refractories, Aachen, 28 and 29 September. — 2005. — P. 49–52.

9. **Braulio, M. A. L.** How does calcium aluminate cement content affect magnesia-alumina castables? / M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // J. Tech. Assoc. Refr., Japan. — 2011. — Vol. 31, № 1. — P. 27–33.

10. **Sako, E. Y.** Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica / E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int. — 2012. — № 38. — P. 6027–6033.

11. **Odegard, C.** Flow and properties of MgO based castables / C. Odegard, B. Myhre, N. Zhou, S. Zhang // In Proceedings of XXXII ALAFAR Meeting. — 2004. — Antigua, Guatemala. — P. 1–11.

12. **Саломео, Р.** Влияние гидравлических вяжущих на гидратацию спеченного магнезита в огнеупорных бетонах / Р. Саломео, В. К. Пандолфелли, Л. Р. Биттенкурт // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 4/5. — С. 59–63.

13. **Salomao, R.** A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables / R. Salomao, L. R. M.

Bittencourt, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int. — 2007. — № 33. — P. 803–810.

14. **Salomao, R.** Magnesia anti-hydration techniques for refractory castables / R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // In Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'07). — 2007. Dresden, Germany. — P. 558–561.

15. **Salomao, R.** The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina / R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int. — 2009. — № 35. — P. 3117–3124.

16. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computers powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.

17. **Amaral, L. F.** Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration / L. F. Amaral, J. R. Oliveira, P. Bonadia, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int. — 2011. — № 37. — P. 1537–1542. ■

Получено 23.08.18

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. Р. Хафизова, Д. В. Кузнецов, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru

УДК 666.762.1.043.2.001.8

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКОН СИСТЕМ $Al_2O_3-SiO_2$ И $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Представлена характеристика отечественных огнеупорных теплоизоляционных изделий. Исследована термостойкость высокоглиноземистых волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистого стекловолокна. Показаны значения термостойкости изделий с закристаллизованной и некристаллизованной матричной частью.

Ключевые слова: муллитокремнеземистое стекловолокно, теплоизоляционные изделия, волокнистые материалы, теплопроводность.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве теплоизоляционных материалов для футеровки различных тепловых агрегатов широко применяются изделия на основе муллитокремнеземистого стекловолокна. Такие изделия сочетают в себе высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения в виде матов, плит, штучных изделий, картона и др. [1–3].

Изделия на основе муллитокремнеземистого волокна обладают более высокой термостойкостью по сравнению с ячеистыми керамическими материалами одинаковой кажущейся плотности. Однако кристаллизация, протекающая в стеклообразных волокнах при нагревании, ограничивает максимальную температуру применения изделий на их основе до 1150 °С (содержащих Cr_2O_3 — до 1300 °С, ZrO_2 — до 1425 °С). Образующиеся при нагреве микрокристаллические образования вызывают резкое снижение прочности волокон, они становятся хрупкими и дают усадку. В процессе эксплуатации при повышенных температурах это приводит к разрушению теплоизоляционного слоя и, как следствие, к нежелательным тепловым потерям [3, 4].

В производстве ячеистых керамических теплоизоляционных изделий широко используется метод выгорающих добавок и пенообразования [3, 5]. Пенометод обеспечивает низкие значения

кажущейся плотности и теплопроводности изделий, но максимальная температура применения их низка (ШТ-0,4 и ШТТ-0,6 составляет 1150 °С, а МКРТ-0,8 — 1250 °С). Более высокотемпературные изделия получают методом выгорающих добавок пластическим способом формования (ШТ-1,0, ШТ-1,3). С применением выгорающих добавок также получают наиболее высокотемпературный легковес марок КТ-1,1 и КТ-1,3. Однако указанные высокотемпературные изделия не отличаются высокой термостойкостью.

Кроме того, находит применение полусухой способ формования легковесных изделий с использованием пористого заполнителя, например алюмосиликатных микросфер [6]. Применение данных микросфер позволяет получить достаточно широкую гамму легковеса как по плотности, так и по максимальной температуре эксплуатации, но использование этого метода ограничено из-за их дефицита.

Известно, что волокна могут образовывать высокопористые композиции, в которых волокна упрочнены неорганической связкой, значительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала. Исследовали композиционные материалы с керамической алюмосиликатной матрицей на основе муллитокремнеземистого стекловолокна [7]. Стекловолокно обеспечивает высокую температуру эксплуатации при низкой теплопроводности и высокой термостойкости. Изделия с волокнами системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ обжигали при 1300 °С (рис. 1, а), изделия аналогичного состава с волокнами системы $Al_2O_3-SiO_2$ при 1500 °С, что превышает температуру кристаллизации



Р. В. Зубащенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

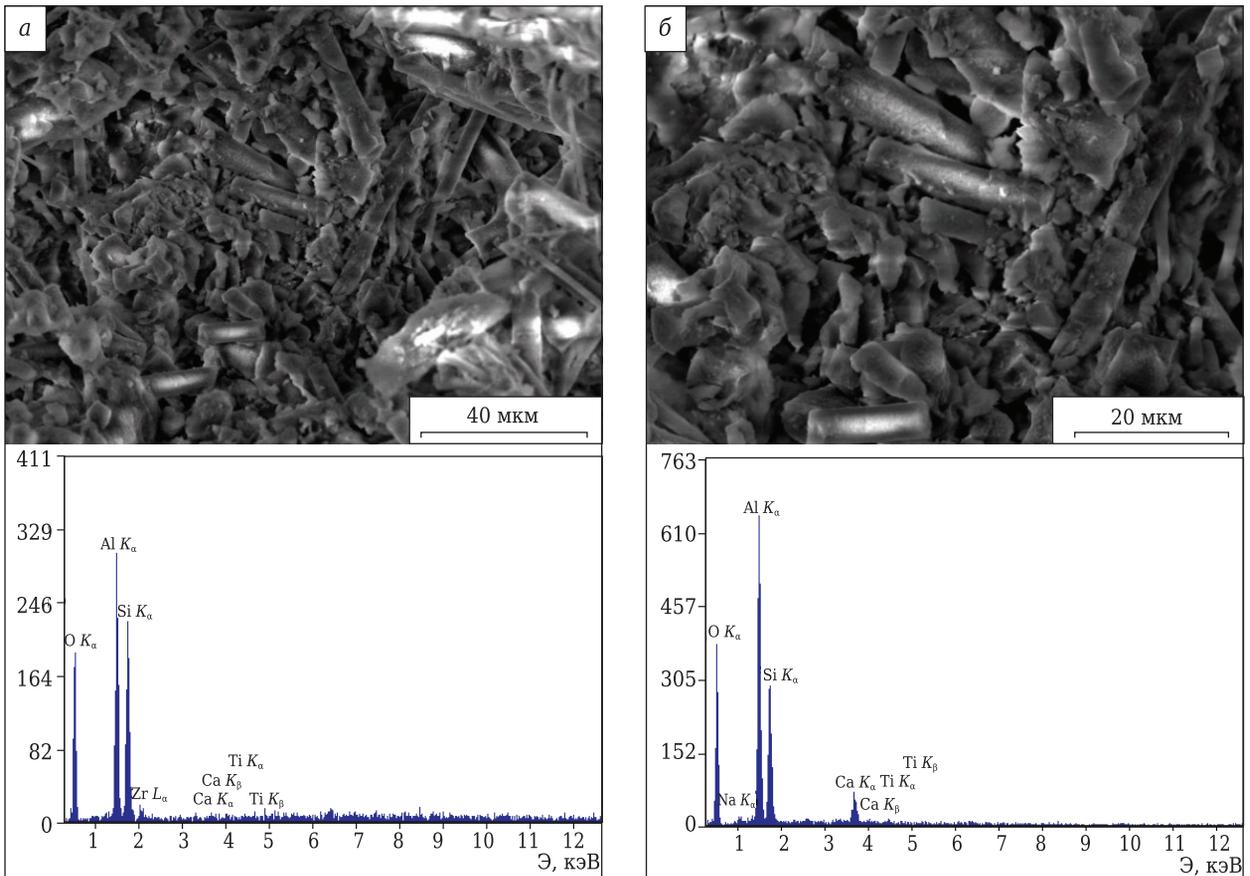


Рис. 1. Микроструктура и ЭДС-анализ волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистого волокна системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (а) и системы $Al_2O_3-SiO_2$ (б) с корундовым пористым наполнителем

этого стекловолна (рис. 1, б). Указанные температуры обжига обеспечивали необходимую степень спекания композита (см. таблицу).

Пористый материал формовали методом вибропрессования. При смешивании использовали технологию, основанную на шликерной пропитке волокна. Формуемая масса состояла из хаотично расположенных волокон (системы $Al_2O_3-SiO_2$ или системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$), упрочненных неорганической связкой (огнеупорная глина) с добавкой легковесного наполнителя. В качестве пористого наполнителя использовали материал на основе немолотого технического глинозема, состоящего из микропористых агрегатов (рис. 2). Выбор данного типа наполнителя был обусловлен тем, что для минимальной теплопроводности необходимо иметь не только

сообщающиеся между собой поры, но и мелкопористую структуру [8]. В результате такой комбинации компонентов пористая структура исследуемых изделий может изменяться в достаточно широких пределах.

Структуру таких материалов на макроуровне можно считать двухкомпонентной (матрица – наполнитель) и разделить на две группы в зависимости от степени раздвижки зерен наполнителя. В первом случае зерна наполнителя не образуют контакты между собой. Свойства материала с такой микроструктурой определяются преимущественно свойствами связующей матричной части. По мере насыщения структуры зернами наполнителя образуется каркас, склеенный тонкой прослойкой матричной части (волокно, упрочненное неорганической связкой).

Физико-химические свойства высокотемпературных теплоизоляционных изделий

Изделия	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжании, МПа	Термостойкость (1300 °С – воздух), теплосмены, до появления трещин	Температура обжига, °С
С волокнами системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$	1,35	4,2	20–22	1300
С волокнами системы $Al_2O_3-SiO_2$	1,35	6,5	15–17	1500
Корундовые теплоизоляционные КТ-1,3 (ГОСТ 5040–2015)	1,3	3,5	1–3	1470

Такая структура благоприятна с точки зрения усадочных процессов при воздействии высоких температур, а свойства изделий во многом зависят от свойств пористого заполнителя. Несмотря на кристаллизацию волокон при обжиге, изделия имеют максимальную температуру эксплуатации до 1550 °С. Очевидно, что чем выше температура обжига, тем ниже дополнительная усадка изделий и, соответственно, выше максимальная температура эксплуатации.

Варьированием режима формования, состава изделия, вида заполнителя, температуры спекания можно добиваться значительного изменения свойств такого материала. Симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента (планы Шеффе) позволяет оптимизировать состав изделия (в трехкомпонентной системе: пористый заполнитель – муллитокремнеземистое стекловолокно – огнеупорная глина) в зависимости от конкретных условий эксплуатации [9, 10].

Предел прочности при сжатии изделий с муллитокремнеземистым волокном, содержащим ZrO_2 и не содержащим указанный оксид, составлял 4,2 и 6,5 МПа соответственно. Такой выбор был обусловлен техническими требованиями, предъявляемыми к рабочему слою футеровки многих тепловых агрегатов. Составы, обеспечивающие указанные свойства, подбирали симплекс-решетчатым методом планирования эксперимента (по диаграммам зависимости кажущейся плотности и предела прочности при сжатии изделий от состава). Для определения термостойкости использовали изделия кажущейся плотностью $(1,35 \pm 0,05)$ г/см³. Исследование проводили на образцах-кубах с ребром (50 ± 2) мм в режиме 1300 °С – воздух.

Волокнисто-армированные теплоизоляционные изделия на основе муллитокремнеземистого волокна с корундовым пористым заполнителем имеют высокие значения термостойкости

Библиографический список

1. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
3. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
4. ГОСТ 23619–79. Материалы и изделия огнеупорные теплоизоляционные муллитокремнеземистые стекловолокнистые. Технические условия.
5. ГОСТ 5040–2015. Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Технические условия.
6. Вяткина, Н. А. Разработка технологии легковесных огнеупорных изделий различной кажущейся плотности : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (15–16 апреля 2004 г., Москва) /

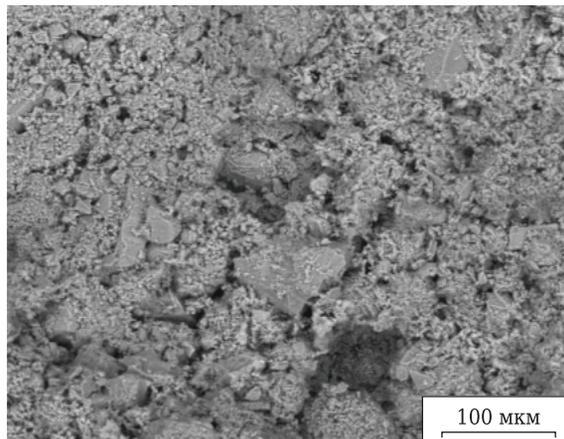


Рис. 2. Пористый заполнитель корундового состава волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий

(см. таблицу). Это позволяет использовать их взамен высокотемпературных изделий марок КТ-1,1 и КТ-1,3 (ГОСТ 5040–2015).

Высокая термостойкость данных изделий может быть объяснена теорией двух стадий термостойкости, согласно которой разрушение материала под влиянием термических напряжений происходит в две стадии: зарождения трещин и их роста. Зародившиеся трещины в гетерогенных материалах развиваются медленно или могут вообще не развиваться. Очевидно, что армирование волокнами препятствует распространению зародышевых трещин [2].

Высокую термостойкость волокнистых материалов связывают с высоким пределом прочности при растяжении волокон [2, 3]. Изделия с муллитокремнеземистым волокном, содержащим ZrO_2 , отличались более высокой термостойкостью из-за отсутствия процесса кристаллизации стеклофазы, которая сопровождается снижением прочности волокон.

- Н. А. Вяткина, О. В. Надымова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 31.
7. Пат. 2643375 РФ. Теплоизоляционное огнеупорное изделие / Зубащенко Р. В., Кузин В. И. — № 2016152675 ; заявл. 29.12.2016 ; опубл. 01.02.2018.
8. Кингери, У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Стройиздат, 1964. — 534 с.
9. Зубащенко, Р. В. Футеровка малогабаритной туннельной печи высокоглиноземистыми изделиями на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 3–5.
10. Зубащенко, Р. В. Опыт применения термостойких теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности / Р. В. Зубащенко // Стекло и керамика. — 2017. — № 6. — С. 21–23. ■

Получено 18.07.18
© Р. В. Зубащенко, 2018 г.

К. т. н. **П. М. Бажин** (✉), д. ф.-м. н. **А. М. Столин**, **М. В. Михеев**,
К. т. н. **И. Д. Ковалев**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. академика А. Г. Мерджанова РАН»,
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 546.05,544-971.2

СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ MoSi_2 В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДАВЛЕНИЯ СО СДВИГОМ

Методом СВС-измельчения получен порошковый материал на основе дисилицида молибдена при восстановлении оксида молибдена алюминием и кремнием. Показано, что механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к разрушению синтезированного брикета, характерного для традиционного СВС-синтеза. Увеличение интенсивности механических воздействий при СВС-измельчении приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции, а также изменению морфологии синтезированного порошка.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, СВС-измельчение, порошковый материал, высокотемпературное деформирование.

ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения формовочной способности, повышения эффективности распределения мелких частиц и заполнителей, обеспечения получения высокой плотности огнеупоров, улучшения их реологических и механических свойств широко используются модифицирующие добавки [1–3], к которым можно отнести тугоплавкие частицы SiC, TiC, Al_2O_3 , MoSi_2 и другие. Согласно диаграмме фазового равновесия системы Mo–Si, наиболее легкоплавкая эвтектика является достаточно высокотемпературной (1400 °С), поэтому дисилицид молибдена MoSi_2 является перспективным материалом для создания жаропрочных сплавов и композитов с металлической матрицей, огнеупоров для футеровки высокотемпературных агрегатов (ковшей и тиглей для выплавки, обработки и транспортировки различных металлов) [4–6].

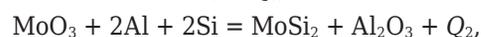
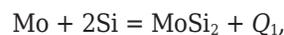
Широкие возможности создания новых порошковых материалов на основе дисилицида молибдена открывает использование процесса СВС-измельчения [7]. Воздействие давления со сдвигом в условиях СВС-измельчения приводит к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры и подавляет развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации. Деформационные параметры процесса, прежде всего скорость деформирования, оказывают сильное влияние на процессы горения, структурообразования и размеры зерен. Меняя эти параметры

в широком диапазоне, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию.

Цель настоящей работы — исследование влияния механических воздействий на фазообразование, структурообразование и морфологию синтезированных порошковых материалов на основе дисилицида молибдена в условиях СВС-измельчения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее в работе [8] установлено, что при синтезе дисилицида молибдена по прямой реакции химического взаимодействия между молибденом и кремнием получен материал с массовой долей MoSi_2 (87 %). Учитывая низкую экзотермичность прямой реакции между молибденом и кремнием, было предложено в настоящей работе получать дисилицид молибдена двухстадийно:



где Q_1 , Q_2 — тепловые эффекты реакций.

Процесс горения по первой схеме неустойчив и протекает в пульсирующем режиме. Тепловой эффект реакции низкий ($Q_1 = 131,37$ кДж/моль). Однако эта реакция дает основной вклад в образование конечного продукта MoSi_2 . Реакция по второй схеме — восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием — высокоэкзотермична, протекает с плавлением всех исходных компонентов и дает основной вклад тепла в горение и синтез материала ($Q_2 = 520,49$ кДж/моль). Выделяющегося тепла достаточно для протекания первой реакции.

Состав исходных компонентов рассчитывался таким образом, чтобы в синтезируемом материале



П. М. Бажин
E-mail: bazhin@ism.ac.ru

было 5 мас. %, Al_2O_3 . Присутствие Al_2O_3 в силицидной керамике является положительным, так как приводит к повышению удельного электрического сопротивления в синтезированном материале, а также Al_2O_3 практически не взаимодействует с $MoSi_2$ и имеет высокие показатели твердости. Содержание исходных компонентов, мас. %: Mo (МПЧ) 55,2, MoO_3 (ЧДА) 7,1, Si (КРО) 35,1, Al (АСД-1) 2,6.

Проведенные термодинамические расчеты синтеза материала на основе $MoSi_2$ с 5 мас. % Al_2O_3 показали, что адиабатическая температура составляет 2300 К и не зависит от нагрева исходной заготовки. Это связано с плавлением в ходе синтеза образующегося $MoSi_2$, который при плавлении забирает часть образовавшегося тепла в ходе реакции.

Порошок получали методом СВС-измельчения в реакторе закрытого типа с вращающимся ротором [8]. Использовали 2 типа ротора: конус и фреза с частотой вращения 450 об/мин. После синтеза порошок просеивали через сита с ячейками 500 и 1000 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при синтезе в реакторе закрытого типа при насыпной плотности исходных реагентов синтез проходит неполно, в синтезиро-

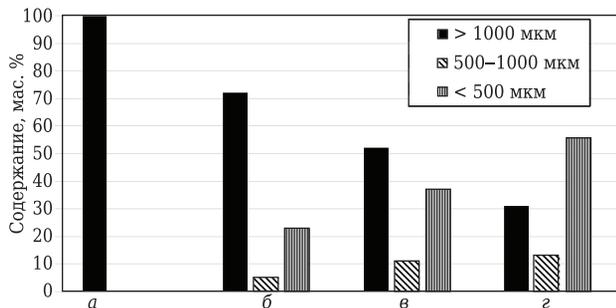


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам

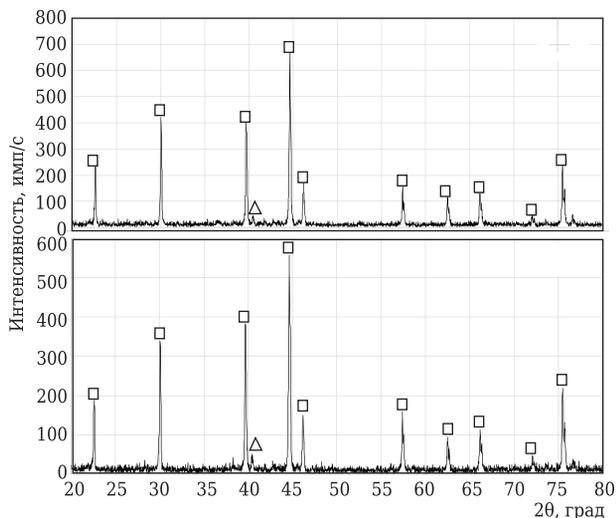


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного порошка: а — без механических воздействий; б — после СВС-измельчения; □ — $MoSi_2$; △ — Mo

ванном материале содержались исходные порошки молибдена и кремния. Это связано с тем, что вблизи стенок реактора синтез протекает неполно или прекращается, а также с малым контактом между частицами в объеме. Для устранения этого недостатка были изготовлены предварительно спрессованные порошковые заготовки цилиндрической формы диаметром 12 мм, массой 22 г, относительной плотностью 0,6 г/см³.

После СВС без механических воздействий синтезированный материал представляет спеченный прочный брикет (рис. 1, а), на всей поверхности которого наблюдается оксидная пленка. Механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к измельчению спеченного брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический состав синтезированного порошка. Использование ротора в форме конуса приводит к получению 28 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из них 23 мас. % — частицы мельче 500 мкм (рис. 1, б). Использование ротора-фрезы приводит к получению 48 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из них 37 мас. % — частицы мельче 500 мкм (рис. 1, в). Конструкция ротора в форме фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, прикладываемых к синтезированному материалу, что приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции. При этом увеличение времени задержки перед приложением механических воздействий до 15 с приводит к увеличению до 69 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из которых 56 мас. % частиц мельче 500 мкм.

На рис. 2, а показана рентгенограмма материала, синтезированного без приложения внешних механических воздействий. Проведены эксперименты по синтезу материалов с приложением механических воздействий с временем задержки 5, 10, 15, 20 и 25 с. Рентгенограммы этих материалов имеют характерный вид (рис. 2, б). Все материалы, синтезированные данными способами, состоят из дисилицида молибдена с незначительным содержанием исходного порошка молибдена. При проведении синтеза дисилицида молибдена двухстадийно (с восстановлением оксида молибдена алюминием и кремнием) экзотермичность реакции достаточна для образования практически чистого $MoSi_2$. При этом приложение внешнего механического воздействия не вносит изменения в фазообразование конечного продукта и не приводит к искажению кристаллической решетки дисилицида молибдена. Однако механические воздействия влияют на морфологию и микроструктуру синтезированного порошка (рис. 3). Порошок, синтезированный без механических воздействий, представляет собой пластинчатые зерна дисилицида молибдена размерами 10–20 мкм (см. рис. 3, а). Механические воздействия приводят к уменьшению размера зерна, при этом их раз-

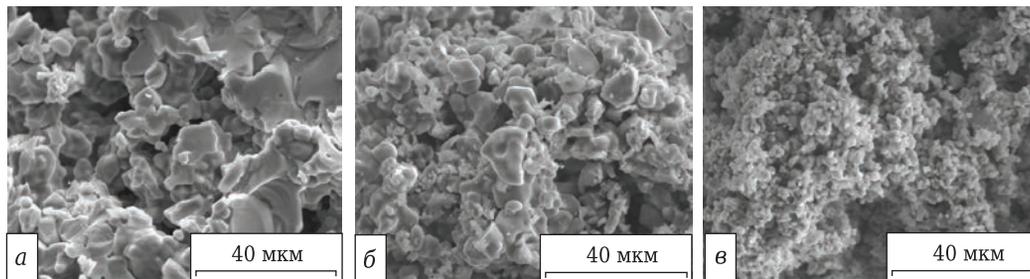


Рис. 3. СЭМ-изображение синтезированного порошка: *а* — без механических воздействий; *б* — СВС-измельчение, тип ротора — конус; *в* — СВС-измельчение, тип ротора — фреза

мер после использования ротора в форме конуса уменьшается до 10 мкм (см. рис. 3, б), а при роторе в форме фрезы менее 1–2 мкм (см. рис. 3, в).

Метод СВС-измельчения базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопической деформации, так как после окончания химической реакции в ней протекают различные физико-химические пост-процессы. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас, в материале интенсивно идет спекание и затвердевание продуктов горения, связанное с остыванием. Кроме того, в материале идет структуро- и фазообразование, кристаллизация и рекристаллизация. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества при достаточном нагреве, как правило, срastaются, образуя общую границу, межзеренный контакт расширяется. Установлено, что при синтезе деформационные параметры оказывают сильное влияние на структурообразование материала: изменение размера зерна, его форму и параметры кристаллической решетки. Меняя технологические параметры синтеза в широком диапазоне, можно изменить свойства получаемого порошка и его морфологию.

Библиографический список

1. **Бирюкова, А. А.** Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. Д. Джиеналыев, А. В. Боронина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 148–152.
2. **Ханамирова, А. А.** Получение активного ультрадисперсного модифицированного корунда для производства огнеупоров и керамики / А. А. Ханамирова, А. Р. Адимосян, А. П. Апресян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 9. — С. 7–11.
3. **Плетнев, П. М.** Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. — 2016. — № 1 (36). — С. 21–26.
4. **Zaki, Z. I.** Synthesis of dense mullite/MoSi₂ composite for high temperature applications / Z. I. Zaki, Y. M. Nasser, Y. M. Ahmed // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2014. — Vol. 45. — P. 23–30.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-измельчения синтезирован порошковый материал на основе MoSi₂. Показано, что механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к разрушению синтезированного брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический и фазовый состав синтезированного порошка. Ротор в виде фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, разрушающих агломерированные частицы до более мелкой фракции, приводит к более полному фазообразованию в продуктах синтеза и изменяет морфологию синтезированного порошка.

Установлено, что при проведении синтеза дисилицида молибдена через восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием экзотермичность реакции достаточна для образования практически чистого MoSi₂. При этом приложение внешнего механического воздействия не вносит изменения в фазообразование конечного продукта и не искажает кристаллическую решетку дисилицида молибдена.

Работа выполнена по гранту Президента РФ № МК-3213.2017.8.

5. **Литовченко, С. В.** Поведение композитов молибден-силицидное покрытие при механических и термических нагрузках / С. В. Литовченко, А. В. Петриченко, В. М. Береснев [и др.] // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 87–93.
6. **Liang, H.** Structural stability of ultra-high temperature refractory material MoSi₂ and Mo₅Si₃ under high pressure / H. Liang, F. Peng, C. Fan [et al.] // Chinese Physics B. — 2017. — Vol. 26, № 5. — № 053101.
7. **Бажин, П. М.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом / П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Михеев, М. И. Алымов // Доклады Академии наук, Химическая технология. — 2017. — Т. 473, № 5. — С. 568–571.
8. **Bazhin, P. M.** The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, A. P. Chizhikov [et al.] // Advanced Materials and Technologies. — 2016. — № 1. — P. 4–8. ■

Получено 07.09.18

© П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Михеев, И. Д. Ковалев, 2018 г.

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

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

УДК 666.3:536.49:621.914.22

ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ФРЕЗ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ИХ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ. ВЫБОР КЕРАМИКИ. Часть 1

Показана возможность использования методологии проектирования керамических инструментов, основанной на анализе их напряженно-деформированного состояния, для выбора керамики при создании концевых керамических фрез. Приведена взаимосвязь свойств Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики с температурой, перемещениями и напряжениями в лезвии керамической фрезы в условиях нестационарной термоупругости.

Ключевые слова: проектирование, концевая керамическая фреза, Al_2O_3 -керамика, Si_3N_4 -керамика, тепловой поток, пространственно-сложные поверхности (ПСП), нестационарная термоупругость.

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление деталей из труднообрабатываемых материалов специального назначения (лопатки паровых и газовых турбин, крыльчатки, гребные и воздушные винты, импеллеры, экструдеры) имеет особую технологическую сложность из-за необходимости высокоточной обработки пространственно-сложных поверхностей (ПСП) [1, 2]. Эффективность этой обработки определяется совокупностью факторов, в том числе реализацией спроектированного процесса формообразования ПСП на многокоординатном станке [3], а ее выходные параметры связаны с заданной траекторией движения фрезы и назначенными режимами резания, зависящими от материала фрезы. Широко применяемые монолитные концевые фрезы из твердого сплава для обработки ПСП на многокоординатном станке обеспечивают хорошие результаты на «черновых» проходах при удалении наибольшего объема материала [4]. При чистовой обработке ПСП, когда формируются качественные показатели детали, целесообразно применять высокоскоростное фрезерование с использованием керамических инструментов, улучшающих состояние чистовых поверхностей и снижающих себестоимость обработки [5]. Керамика является наиболее эффективным инструментальным материалом для прецизионной финишной об-

работки, потенциальные возможности которой еще в полной мере не выявлены [6, 7].

Обработка ПСП на многокоординатных станках с позиции теории резания является чрезвычайно сложным процессом из-за ее ярко выраженной нестационарности, определяемой прерывистым характером резания и постоянным изменением его режима, взаимными перемещениями по сложным траекториям заготовки и фрезы, непрерывной трансформацией сечений удаляемого припуска и изменяющимся характером эксплуатационных нагрузок на зубья фрезы. Это является причиной формирования весьма сложного напряженно-деформированного состояния зубьев фрезы и приводит к их частым внезапным сколам, причем особую опасность имеют циклические тепловые нагрузки. По этой причине применение концевых (также используемые термины — монолитных, цельных) керамических фрез для обработки ПСП деталей из труднообрабатываемых материалов считается нецелесообразным.

Авторы настоящей работы, имеющие значительный опыт в создании, изготовлении и эксплуатации разных инструментов из керамики, считают, что концевые керамические фрезы имеют большие перспективы и исследовательские работы по их созданию являются весьма актуальными. Это подтверждают результаты работы [8], в которой приведены сведения, касающиеся высокоскоростного фрезерования никелевого сплава керамической фрезой. Начальный этап этих исследований должен быть ориентирован на формирование методологии проектирования концевых керамических фрез (выбор рациональ-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

ной марки инструментальной керамики, определение оптимальных геометрических параметров рабочих поверхностей, выбор состава покрытия), выбор базовых процессов в технологии изготовления монолитных керамических фрез и проведение испытаний опытных образцов фрез на износостойкость при многокоординатной обработке ПСП. Цель настоящей работы — с использованием ранее созданной методологии проектирования керамических инструментов [9, 10], основанной на создании барьера зарождению и развитию эксплуатационных трещин, сформировать рекомендации по выбору керамики для изготовления монолитных керамических фрез.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ФОРМИРОВАНИЕ РАСЧЕТНОЙ СХЕМЫ

На рис. 1 показана монолитная концевая фреза, имеющая три зуба, и ее геометрические параметры по ГОСТ 18372–73 (буквенные обозначения приведены в [11]). Фреза имеет рабочую часть 1 и цилиндрический хвостовик 2 и изготавливается из разных марок твердого сплава путем вышлифовывания канавок 3 и 4 сложной формы на цилиндрической и торцевой поверхностях (соответственно) спеченной твердосплавной заготовки. В результате создаются зубья фрезы и сердечник 5, определяющий макропрочность рабочей части и жесткость концевой фрезы. Геометрия зубьев фрезы оказывает особое влияние на микропрочность фрезы. Основными элементами зуба фрезы являются главная режущая кромка 6 на цилиндрической поверхности, выполняющая основную работу по удалению припуска, и вспомогательная режущая кромка 7 на ее торцевой поверхности, формирующая обработанную поверхность. Эти две кромки образуют сложную геометрию лезвия 8 зуба фрезы, на которое действуют нестационарные тепловые и силовые нагрузки при фрезеровании.

Результаты экспериментальных исследований, выполненных с использованием «однозубых» моделей концевых керамических фрез (далее фрез) при обработке поверхностей простой формы (плоскость), показали, что их эксплуатация сопровождается специфичными контактными, силовыми и тепловыми процессами. С использованием выявленных особенностей проанализирована кинетика износа и разрушения этих фрез

при обработке заготовок из разных материалов. В результате физических и химических процессов на лезвии происходит хрупкое микроразрушение поверхностных слоев керамики с постепенной трансформацией его рельефа. Наиболее интенсивно этот процесс протекает на лезвии керамической фрезы, имеющем малый радиус округления (сопоставимый с размером зерна в керамике) и наименьшую микрочерночность. На характер и вероятность разрушения лезвия керамических фрез также влияют режим резания и свойства обрабатываемого материала. При этом однозначной зависимости между вероятностью разрушения лезвия и пределом прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, интенсивностью напряжения K_{1c} и термостойкостью T_p керамики, из которой изготовлены фрезы, обнаружено не было.

Выявлено, что разрушению лезвия фрезы предшествует изменение структуры поверхностного слоя керамики и появление эксплуатационных дефектов, которые являются источниками зарождения трещин, приводящих к микросколам на лезвии фрезы. Однако с использованием только экспериментальных данных не удалось выстроить цепочку взаимосвязей эксплуатационные нагрузки – напряженно-деформированное состояние керамики – износ и разрушение зубьев керамической фрезы. Для решения этой задачи использовали математическое моделирование напряженно-деформированного состояния лезвия фрезы.

Расчетную схему для численных экспериментов построили в соответствии с алгоритмом, приведенным в статьях [12, 13]. Приняли следующие допущения: рассматривается плоская задача, отсутствуют пластические деформации керамики и обрабатываемого материала, керамика является бездефектной, трение заменяется действием сосредоточенных сил, ударные нагрузки заменяются сосредоточенными силами. Первоначально построили микроструктурную модель лезвия монолитной керамической фрезы, которое контактирует с деталью по двум поверхностям [14]. Деталь передает эксплуатационные нагрузки на лезвие монолитной керамической фрезы. На основе этой микроструктурной модели разработаны две расчетные схемы (рис. 2), отличающиеся наличием слоя покрытия на контактных площадках лезвия монолитной керамической фрезы во второй схеме. Лезвие фрезы с

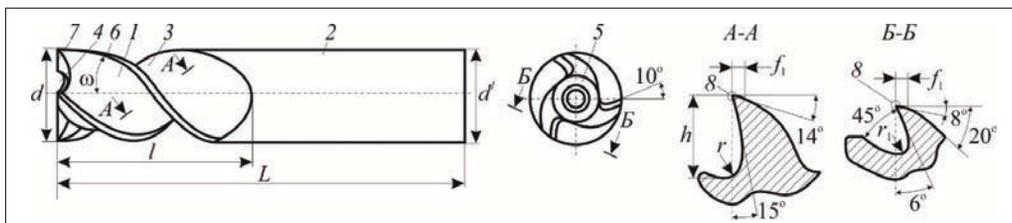


Рис. 1. Монолитная концевая фреза и ее геометрические параметры

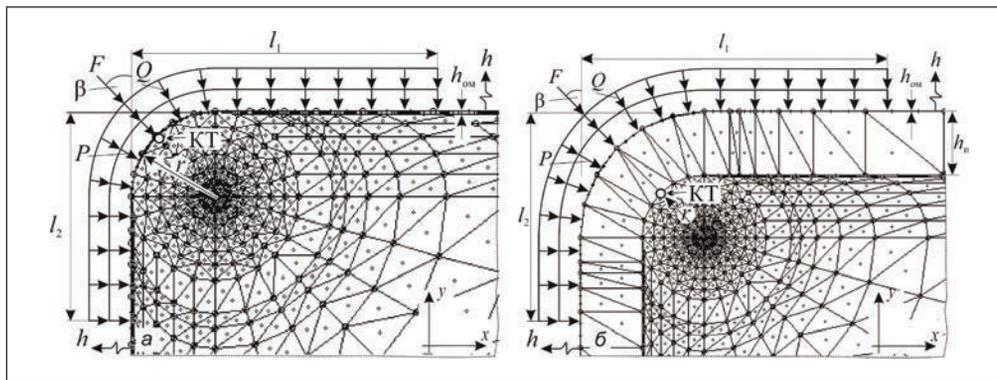


Рис. 2. Расчетные схемы

радиусом округления r из керамики состоит из следующих структурных элементов: зерна, межзеренной фазы и матрицы. В первой расчетной схеме на горизонтальной и вертикальной поверхностях расположен слой обрабатываемого материала толщиной h_{om} (см. рис 2, а), а во второй — между керамикой и слоем обрабатываемого материала расположен слой покрытия толщиной h_n . На внешний контур этой конструкции действуют сосредоточенная сила F , направленная под углами β к оси y , распределенная силовая нагрузка P и зависящий от времени тепловой поток Q . В расчетах учтены конвективные потери тепла с коэффициентом теплообмена h на свободных от теплового потока частях внешнего контура.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовали напряженно-деформированные состояния лезвия фрезы из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики (далее керамическое лезвие) в условиях неустановившейся термоупругости с использованием первой расчетной схемы и автоматизированной системы термпрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [15]. Это позволяет учесть при проектировании особенности состояния инструментального материала в переходном процессе (нагрев и охлаждение), что представляет особую актуальность при действии циклических тепловых нагрузок. В качестве обрабатываемого материала использовали никелевый сплав ЭП741Н-П. Считали, что керамика является однородной — зерно, межзеренная фаза и матрица выполнены из одного тугоплавкого соединения (границы между этими структурными элементами в

керамике отсутствуют). Свойства тугоплавких соединений, из которых выполнены керамики, и сплава приведены в таблице, причем свойства, зависмые от температуры, задавали формулами. В работе [16] приведен подробный список справочников и монографий, из которых позаимствованы значения этих свойств.

Расчеты выполняли для керамического лезвия радиусом r 5 мкм (сопоставим с размером зерна в керамике) и h_{om} 0,1 мкм. Керамическое лезвие нагружали сосредоточенной силой $F = 0,0001$ Н, $\beta = 45^\circ$, распределенной силовой нагрузкой $P = 5 \cdot 10^8$ Па и тепловым потоком $Q = 7 \cdot 10^8$ Вт/м². При этом с поверхностями керамической пластины, свободных от теплового потока, обеспечивали теплоотвод в окружающую среду с коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²·град).

Для количественной оценки и анализа горизонтальных u и вертикальных v перемещений, температур T , напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i в керамическом лезвии использовали метод контрольных точек (КТ) [17]. Под КТ понимали фиксированные узлы или конечные элементы конструкции, образующие эту КТ. В качестве базовой использовали одну КТ (узел № 4, конечный элемент № 166), расположенную в керамике на границе со слоем обрабатываемого материала в первой расчетной схеме и слоем покрытия во второй расчетной схеме (см. рис. 2). Перемещения и температуру определяли в узле, а напряжения — в конечном элементе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для наглядного представления сложности напряженно-деформированного состояния ке-

Свойства	Керамика		Сплав ЭП741Н-П
	Al_2O_3	Si_3N_4	
ρ , кг/м ³	4,0	3,2	8,35
E , ГПа	380	300	193
μ	0,24	0,25	0,33
ТКЛР (20–1500 °С), 10^{-6} 1/град	8,5	3,2	13,7
λ , Вт/(м·град)	$2100 T^{-0,78}$	$1001,7 T^{-0,63}$	$7,954 e^{0,0013T}$
c_p , кДж/(кг·град)	$1093,6 + 183,7 \cdot 10^{-3}T - 304,3 \cdot 10^{-5}T^2$	$1342,9 + 200,4 \cdot 10^{-3}T - 96,8 \cdot 10^{-5}T^2$	$380,21 e^{0,00067T}$

рамического лезвия на рис. 3 показаны схемы его упругой деформации под действием разных нагрузок. На рис. 3, а приведена схема упругой деформации лезвия из Si_3N_4 -керамики под действием силовой нагрузки, а на рис. 3, б — при комбинированном нагружении (совместное действие силовой нагрузки и теплового потока на этапе установившейся теплопроводности). Видно, что области упругих деформаций имеют хорошо различимую границу, в пределах которой локальный объем керамики перемещается в одном направлении, обозначенном стрелкой u, v . Эти перемещения имеют одинаковые направления для КТ лезвия как из Al_2O_3 -керамики, так и из Si_3N_4 -керамики при идентичных условиях нагружения.

Установлено, что под действием силовой нагрузки ($F = 0,0001 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$, $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$) происходит упругая деформация режущей пластины в виде вдавливания. Лезвие перемещается по траектории, обозначенной стрелкой u, v , и КТ из первоначального ненагруженного положения переходит в положение КТ^1 , которое определяется углом β приложения силы F и уровнем P . При комбинированном нагружении ($F = 0,0001 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$, $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и $Q = 7 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$) упругая деформация керамического лезвия имеет вид выпучивания. Как и в первом случае, наибольшей деформации подвергается керамическое лезвие, которое перемещается по траектории, обозначенной стрелкой u_1, v_1 . При этом КТ из первоначального ненагруженного положения смещается и занимает положение КТ^{11} , координаты которого определяются уровнем теплового потока, причем с изменением теплового потока пропорционально изменяются u_1, v_1 . Эти результаты в полной мере коррелируют с выводами [18].

Результаты исследования $T, u, v, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ и σ_i в КТ лезвия из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики при нагреве ($F = 0,0001 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$, $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и $Q = 7 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$) показаны на рис. 4. Все кривые на этих графиках имеют простую форму, определяемую действием теплового потока на керамическое лезвие, и имеют два характеристических

диапазона, обозначенных на графиках температура T – время нагрева τ . В характеристическом диапазоне 1 (этап нестационарной термоупругости) происходит изменение $T, u, v, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ и σ_i , значения которых выходят на максимальный / минимальный уровень в конечной точке этого диапазона. В характеристическом диапазоне 2 (этап стационарной термоупругости) значения $T, u, v, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ и σ_i не изменяются. Влияние длительности нагрева на изменение температуры в керамическом лезвии описывается однозначно: в характеристическом диапазоне 1 температура повышается при $\tau = 0,04 \text{ с}$ до T^1 . Значение T^1 для лезвия из Al_2O_3 -керамики составляет $1228 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 4, а) и $873 \text{ }^\circ\text{C}$ для лезвия из Si_3N_4 -керамики (см. рис. 4, б). Через $\tau = 0,04 \text{ с}$ после начала нагрева температура в КТ стабилизируется на указанных выше температурах и далее не изменяется.

Кривые изменения u и v при нагреве для КТ керамического лезвия имеют более сложный характер из-за того, что в начальный момент нагрева ($\tau = 0 \text{ с}$) керамическое лезвие уже находится в деформированном состоянии в результате действия силовой нагрузки. При нагреве u уменьшаются, а v увеличиваются в характеристическом диапазоне 1, причем перемещения КТ имеют практически симметричный вид. Установлено, что u и v для КТ лезвия из Si_3N_4 -керамики меньше, чем из Al_2O_3 -керамики. Кривые изменения как u , так и v для КТ лезвия из Al_2O_3 -керамики пересекают нулевую линию, а у лезвия из Si_3N_4 -керамики только v пересекает нулевую линию. В характеристическом диапазоне 2 u и v выходят на стационарный режим и фиксируются на следующих значениях: для лезвия из Al_2O_3 -керамики $u = 4,63 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ и $v = -3,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, а для лезвия из Si_3N_4 -керамики $u = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ и $v = 0,12 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Наибольший интерес представляют кривые, характеризующие изменение $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ и σ_i в КТ лезвия из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики при нагреве. Видно, что керамики на основе Al_2O_3 и Si_3N_4 по-разному реагируют на нагрев. Резкое повыше-

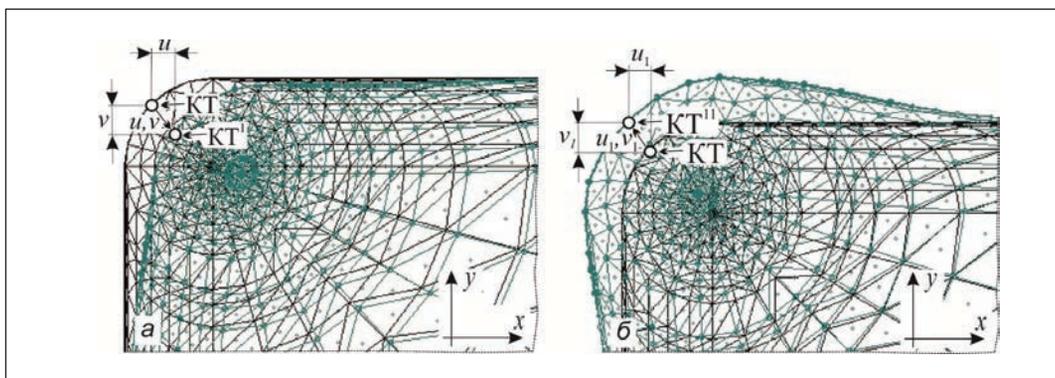


Рис. 3. Схема деформации керамического лезвия при силовом (а) и комбинированном (б) нагружении лезвия из Si_3N_4 -керамики

ние температуры до 1228 °С в характеристическом диапазоне 1 приводит к значительному уменьшению напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} в КТ лезвия из Al_2O_3 -керамики, в результате этого уменьшается интенсивность напряжений σ_i с 862 до 746 МПа. Можно сказать, что в этом случае тепловой поток компенсирует действие силовой нагрузки. Увеличение температуры в значительно меньшем диапазоне (с 0 до 873 °С) в КТ лезвия из Si_3N_4 -керамики приводит к некоторому увеличению σ_i с 852 до 877 МПа в характеристическом диапазоне 1 за счет увеличения σ_{11} и σ_{12} и некотором уменьшении σ_{22} . В этом случае тепловой поток усиливает действие тепловой нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов численных экспериментов подтвердил возможность использования ранее созданной методологии проектирования керамических инструментов, основанной на анализе их напряженно-деформированного состояния, для выбора керамики для изготовления монолитных керамических фрез. В результате моделирования напряженно-деформированного состояния лезвия фрез из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики (при сделанном допущении об однородности керамики) выявлены взаимосвязи свойств этих тугоплавких соединений с температурой, перемещениями и напряжениями в условиях нестационарной термоупругости. Установленные зависимости показали неоднозначное влияние базового струк-

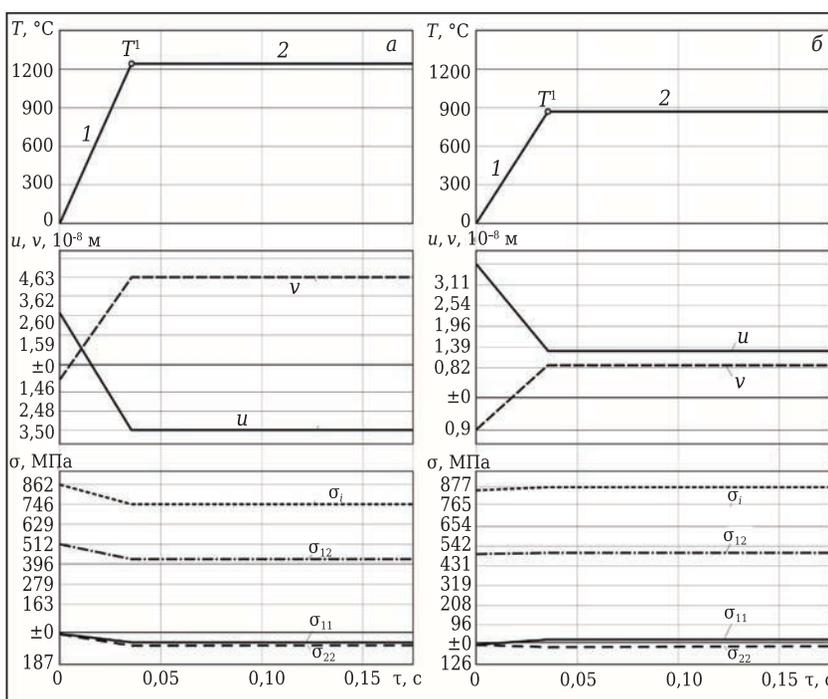


Рис. 4. Влияние длительности нагрева τ на температуру T , перемещения u, v и напряжения $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ и σ_i в КТ лезвия из Al_2O_3 -керамики (а) и Si_3N_4 -керамики (б) при нагреве

турного элемента керамики на изменение напряженного состояния керамического лезвия при циклическом действии теплового потока. Для обоснованного выбора керамики для изготовления монолитных керамических фрез необходимо изучить неоднородность напряжений, формирующуюся на границах основных структурных элементах керамики в условиях нестационарной термоупругости. Результаты этого исследования будут представлены в следующей статье.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00599).

Библиографический список

1. **Максимов, Ю. В.** К вопросу об обеспечении качества обработки сложнопровильных деталей на станках с изменяющимися элементами / Ю. В. Максимов, А. Р. Абрамова, Д. Л. Кузьминский [и др.] // Изв. МГТУ МАМИ. — 2012. — № 1. — С. 168–174.
2. **Макаров, В. М.** Многокоординатная или многоповерхностная металлообработка / В. М. Макаров // Ритм. — 2010. — № 52. — С. 32–35.
3. **Лукина, С. В.** Повышение эффективности многокоординатного фрезерования пространственно-сложных поверхностей на станках с ЧПУ / С. В. Лукина, И. В. Манаенков // Изв. МГТУ МАМИ. — 2012. — Т. 2, № 2. — С. 8–129.
4. **Верещака, А. С.** Повышение производительности монолитно-твердосплавного инструмента нанесением покрытий / А. С. Верещака, В. Н. Аникин, В. В. Кузин // Но-

- вые конструкции и прогрессивные технологии производства инструмента : сб. тр. — М., 1984. — С. 306–310.
5. **Кузин, В. В.** Исследование процесса высокоскоростного резания керамическими инструментами / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 3. — С. 47–51.
- Kuzin V. V.** Study of high-speed cutting with ceramic tools / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 3. — P. 40–46.
6. **Жедь, В. П.** Режущие инструменты, оснащенные сверхтвердыми и керамическими материалами, и их применение : справочник / В. П. Жедь, Г. В. Боровский, Я. А. Музыкант [и др.]. — М. : Машиностроение, 1987. — 320 с.
7. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. И. Досько, В. Ф. Попов [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.

- Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
8. **Sajgalik, Michal.** Identification of technological parameters when machining Ni-alloys by monolithic ceramic milling tool / Michal Sajgalik, Andrej Czan, Mario Drbul [et al.] // Procedia Manufacturing. — 2017. — Vol. 14. — P. 51–57.
9. **Кузин, В. В.** Методологический подход к повышению работоспособности керамических инструментов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2006. — № 9. — С. 87, 88.
10. **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.
- Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.
11. **ГОСТ 18372–73.** Фрезы концевые твердосплавные. Технические условия.
12. **Kuzin, V.** Applications of multi-level method of stress-strain state analysis in ceramic tools design / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 173–176.
13. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженно-деформированного 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.
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, № 5. — P. 479–483.
15. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термочувствительных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.
- Grigor'ev, S. N.** Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.
16. **Кузин В. В.** Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М. : Янус-К, 2006. — 160 с.
17. **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.
18. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия TiC 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 stress-strain 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, № 5. — P. 376–380. ■

Получено 14.09.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24–26 апреля 2019 г.

г. Прага, Чешская Республика

Темы:

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высокотемпературных процессов
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и их модификация наноматериалами
- Новые свойства огнеупорных материалов

www.silicaty.cz

К. ф.-м. н. **М. С. Грицкевич**¹, д. т. н. **К. И. Логачёв**² (✉), д. т. н. **О. А. Аверкова**²,
В. А. Ткаченко²

¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 533.6:628.5

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНОГО ТЕЧЕНИЯ ВБЛИЗИ КРУГЛОГО ОТСОСА, ЭКРАНИРОВАННОГО КОЛЬЦЕВОЙ ЗАКРУЧЕННОЙ СТРУЕЙ. Часть 2. Динамика пылевых частиц*

Рассмотрен метод улавливания загрязняющих веществ с применением местного отсоса. Приведены результаты исследований поведения пылевых частиц в воздушном потоке вблизи местного отсоса, экранированного закрученной кольцевой струей, расположенного над непроницаемой плоскостью и в замкнутом пространстве аспирационного укрытия.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, вихревой отсос, распределение скоростей, пылевые частицы, дальность действия отсоса, аспирация.

Наиболее распространенным методом улавливания загрязняющих веществ является применение местной вытяжной вентиляции, элементом которой является местный отсос. Скорость воздуха при удалении от местного отсоса резко падает, что не способствует эффективному улавливанию вредных выбросов. Одним из способов увеличения диапазона захвата местного отсоса открытого типа является применение закрученной кольцевой струи, коаксиально расположенной с отсосом. Для закрытых местных отсосов следует снизить захват пылевых частиц и использовать их как ступень очистки воздуха от пыли. Данная статья является продолжением статьи [1].

Исследование дальнобойности вытяжного устройства при его расположении вблизи бесконечной стенки

Дальнобойность вытяжного устройства при его расположении вблизи бесконечной стенки исследовали с использованием расчетной области и сетки, описанной в части 1 статьи (рис. 1). В дополнение к описанным ранее граничным

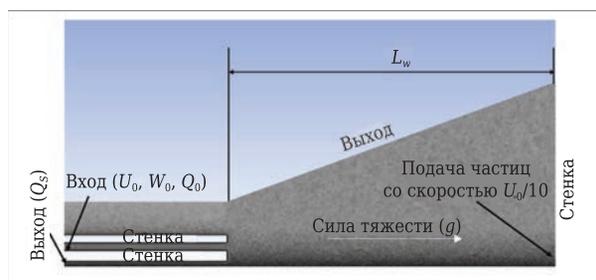


Рис. 1. Постановка задачи для вытяжного устройства вблизи бесконечной стенки

условиям перпендикулярно оси вытяжного устройства располагается стенка на безразмерном расстоянии L_w/R_0 , равном 4, 8 и 16. При этом с поверхности стенки вблизи оси подаются частицы с плотностью ρ_p 2300 кг/м³ и радиусом r_p 10, 40 и 80 мкм со скоростью $U_0/10$. Следует отметить, что для корректности постановки задачи учитывается действие силы тяжести.

Траектории пылевых частиц построены с помощью коммерческого кода ANSYS-CFX, где решаются следующие уравнения переноса частиц в лагранжевом представлении

$$m_p \frac{dU_p}{dt} = F_D + F_B + F_{VM} + F_P,$$

где m_p — масса пылевой частицы; U_p — скорость пылевой частицы; F_D — сила трения, действующая на частицу; F_B — сила плавучести; F_{VM} — сила, связанная с присоединенной массой; F_P — сила, связанная с действием градиента давления.

* Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2018 г.



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

$$F_D = 0,5C_D\rho_F A_F |U_F - U_P|(U_F - U_P),$$

$$C_D = \max(24/\text{Re}(1 + 0,15\text{Re}^{0,687}), 0,44),$$

$$F_B = m_P(1 - \rho_F/\rho_P)g,$$

где ρ_F, ρ_P — плотности воздуха и частицы соответственно; U_F, U_P — скорости воздуха и частицы соответственно; A_F — эффективная площадь сечения частицы.

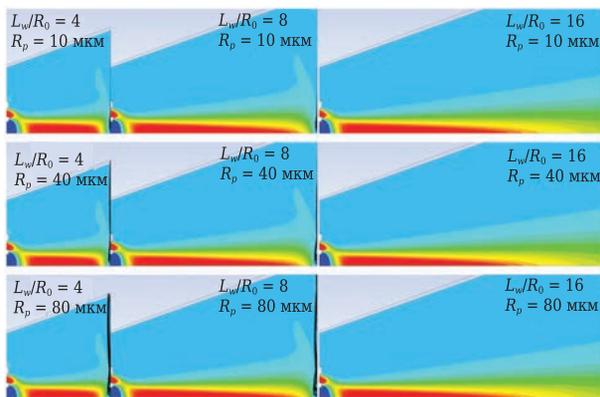


Рис. 2. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_S/Q_0 = 0,5, S_0 = 0$

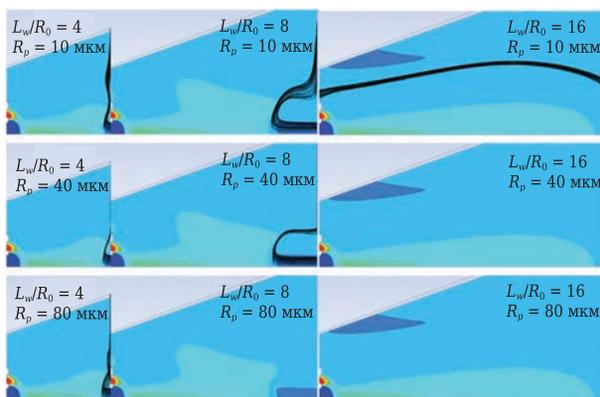


Рис. 3. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_S/Q_0 = 1,0, S_0 = 0$

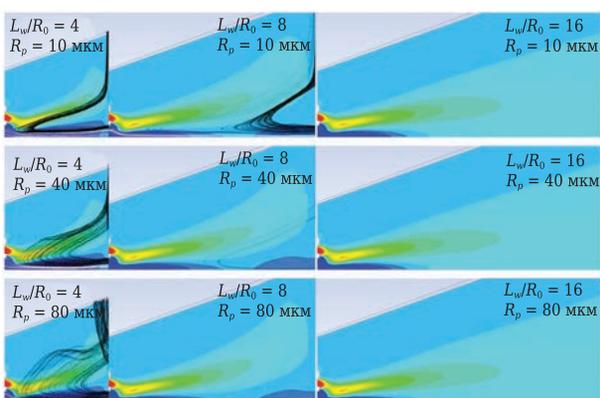


Рис. 4. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_S/Q_0 = 0,5, S_0 = 0,335$

При проведении исследования рассматривали два расхода Q_S/Q_0 0,5 и 1,0. В случае отсутствия закрутки экранирующей струи ($S_0 = 0$) частицы не попадают в вытяжное устройство для всех рассмотренных радиусов r_p , расстояний L_w/R_0 и расходов Q_S/Q_0 (рис. 2, 3). Здесь и далее траектории частиц, пересекающие выходную поверхность вытяжного устройства, отмечены белым, а все остальные — черным.

При наличии закрутки экранирующей струи (рис. 4–11) наибольший диапазон улавливания пылевых частиц достигается для конфигурации с $S_0 = 0,904$, для которой оказывается возможным уловить все частицы при всех расстояниях до стенки для $Q_S/Q_0 = 0,5$ (см. рис. 8) и все частицы, за исключением самых тяжелых, на самом большом расстоянии до стенки для $Q_S/Q_0 = 1,0$ (см. рис. 9). При интенсивности закрутки $S_0 = 0,335$ и $Q_S/Q_0 = 0,5$ (см. рис. 4) улавливание всех рассмотренных размеров частиц наблюдается только для наименьшего расстояния до стенки. Для всех остальных рассмотренных конфигураций экранирующей струи (см. рис. 5–7, 10, 11) улавливание всех рассмотренных размеров частиц наблюдается для расстояний $L_w/R_0 \leq 8$, в

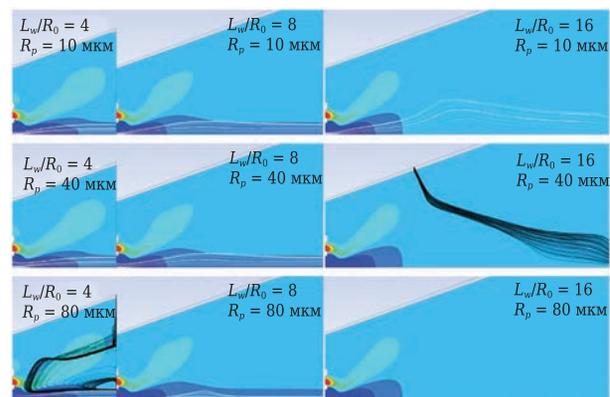


Рис. 5. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_S/Q_0 = 1,0, S_0 = 0,335$



Рис. 6. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_S/Q_0 = 0,5, S_0 = 0,556$

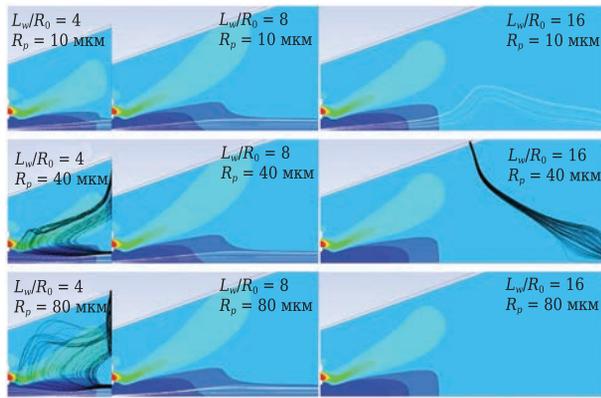


Рис. 7. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_s/Q_0 = 1,0$, $S_0 = 0,556$

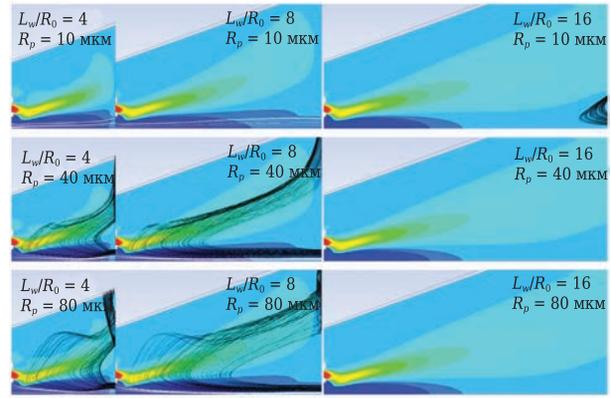


Рис. 10. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_s/Q_0 = 0,5$, $S_0 = 0,5$

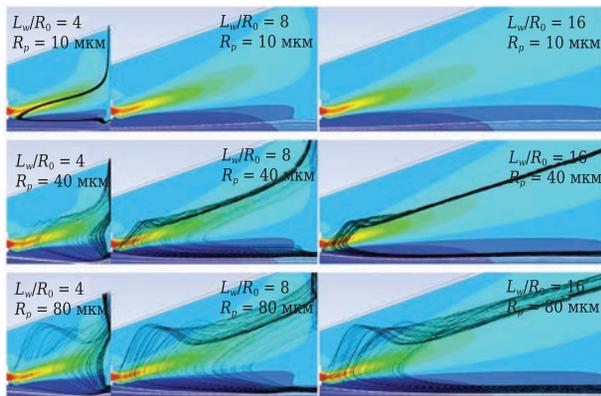


Рис. 8. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_s/Q_0 = 0,5$, $S_0 = 0,904$

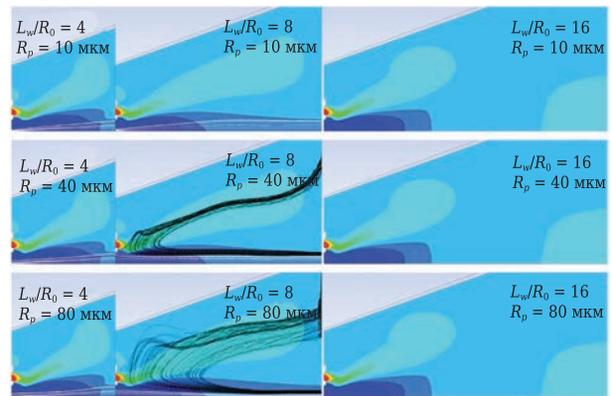


Рис. 11. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_s/Q_0 = 1,0$, $S_0 = 0,5$

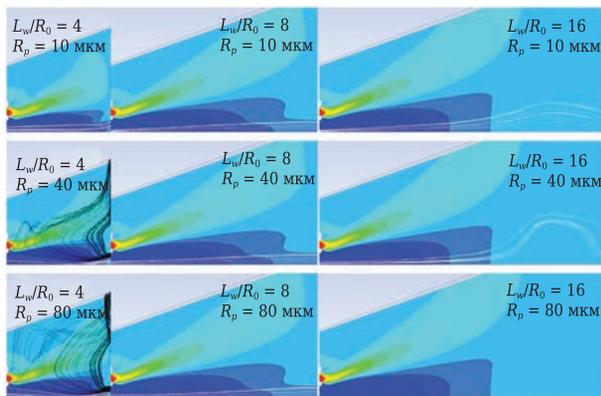


Рис. 9. Сравнение контуров осевой скорости и траектории частиц для различных расстояний до стенки и диаметров частиц: $Q_s/Q_0 = 1,0$, $S_0 = 0,904$

то время как для больших расстояний до стенки ($L_w/R_0 = 16$) оказывается возможным уловить лишь самые маленькие частицы.

Таким образом, проведенное исследование показало, что наилучшей дальностью вытяжного устройства можно достичь в случае ис-

пользования экранирующей струи с закруткой $S_0 = 0,904$, что согласуется с результатами для течения в открытом пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено детальное исследование дальности вытяжного устройства при работе с различными диаметрами частиц в открытом пространстве, вблизи бесконечной поверхности и в аспирационном укрытии.

С использованием разработанной модели проведено численное исследование влияния закрученной кольцевой струи на поля скоростей воздушного потока вблизи вытяжного устройства в широком диапазоне эксплуатационных параметров, при этом выявлен ряд закономерностей. Наиболее равномерный забор газа вдали от оси симметрии наблюдается при уменьшении закрутки до $S_0 = 0,5$ (в этом случае обратные токи наблюдаются практически во всей расчетной области). Наиболее интенсивный забор воздуха вблизи оси достигается при сильной закрут-

ке ($S_0 = 0,904$) в случае отношения расходов $Q_s/Q_0 = 0,5$ и соотношений диаметров $D_s/D_0 = 0,46$. Максимальная дальность кольцевой осесимметричной струи при выбранных значениях закрутки составляет более 8 калибров (калибр — внешний диаметр кольцевого отверстия), при этом по сравнению со случаем забора воздуха из рассматриваемой области только из центрального вытяжного канала диапазон захвата увеличивается более чем в 8 раз. В то же время при равенстве расходов приточного и отсасываемого воздуха влияние кольцевой струи оказывается меньшим, при этом также наблюдается увеличение дальности для закрутки кольцевой струи, равной $S_0 = 0,904$. В случае отсутствия закрутки в кольцевой струе обратные токи наблюдаются только в непосредственной близости от вытяжного канала, что приводит к заметно менее эффективному забору воздуха из окружающего пространства.

В случае расположения вытяжного отверстия над непроницаемой плоскостью наибольший диапазон улавливания пылевых частиц достигается для конфигурации с интенсивностью закрутки $S_0 = 0,904$, для которой оказывается возможным

уловить все рассмотренные пылевые частицы при всех расстояниях до стенки для $Q_s/Q_0 = 0,5$. Наименьший диапазон захвата пылевых частиц достигается при $S_0 = 0,335$ и $Q_s/Q_0 = 0,5$. Для всех остальных рассмотренных конфигураций улавливание всех рассмотренных размеров частиц наблюдается для расстояний $L_w/R_0 \leq 8$, в то время как для больших расстояний до стенки ($L_w/R_0 = 16$) оказывается возможным уловить лишь самые маленькие частицы.

Разработанная методика расчета течений с закрученными экранирующими струями может быть использована для проектирования местных вентиляционных отсосов, что прежде всего достигается за счет использования параметрической геометрической модели, разработанной в процессе исследования.

* * *

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

Получено 22.01.18

© М. С. Грицкевич, К. И. Логачёв,
О. А. Аверкова, В. А. Ткаченко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufactures and
Academia in Pursuit of Further High-Temperature Technology

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

- Огнеупоры для производства:
 - железа и стали
 - стекла
 - цемента
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Огнеупоры для нефтехимических процессов
- Огнеупоры для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка сырья
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Промышленные применения огнеупоров
- Высокотемпературная инженерная керамика
- Сотрудничество между клиентами, производствами и научными организациями

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

<http://unitecr2019.org/index.html>

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

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

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- 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>

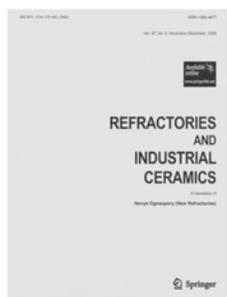
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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 666.76.32.017:620.197

Modeling of the refractory's and slag's phase composition, the slag adjustment optimization and the ladle refining slag's stabilization

Kozlov V. V., Shevchik A. P., Suvorov S. A., Arbutova N. V., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 4–8.

The modeling technique was proposed for the phase formation in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO–Fe₂O₃ multi-component oxide system. The technique can be used to predict the equilibrium phase composition for both the refractory and refractory-slag systems, as well as to modify the metallurgical slag's chemical composition, to extend the metallurgical unit's refractory service life, and in order to attain the refractory-slag systems the mineral binding properties. Ill. 2. Ref. 7. Tab. 8.

Key words: steel-teeming ladle, ladle furnace, slag corrosion, secondary ladle refining.

UDC 666.3:661.665.3

Ceramics based on reactively sintered boron carbide

Ovsienko A. I., Rumyantsev V. I., Ordanian S. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 9–15.

The investigating results are given on the process parameters' influence on the phase and structure formation in the course of the B₄C based materials' reactive sintering under the Si molten presence. The interaction of the B₄C particles and carbon with the molten silicon was regarded during the reactive sintering. The negative effect of the B₄C particles' dissolution in the molten silicon within the reactive sintering was noticed. The methods to raise the boron carbide particles' content in the ceramics based on the reactively sintered boron carbide were discussed. Ill. 10. Ref. 24. Tab. 1.

Key words: boron carbide, silicon carbide, reactive sintering, phase composition, physical and mechanical properties.

UDC 666.3:54.03

Physical and mechanical properties of the hot-pressed ZrB₂–TaC–SiC materials

Nesmelov D. D., Shabalkin I. D., Lysenkov A. S., Ordanian S. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 16–23.

The high-density (with the relative density up to 98,8 %) ultrahigh temperature ZrB₂–TaC–SiC ceramic materials (UHTCs) were prepared by means of the hot Argon pressing 30 MPa at 2000 °C, and isothermal time 15 minutes. After this the phase composition, crystal lattice parameters, ultimate bending stress, Vickers hardness, and the cracking resistance were investigated. The maximum values of the bent stress, hardness, and cracking resistance were 440 MPa, 20 GPa and 5,3 MPa·m^{1/2} respectively. It was shown that the ZrB₂/TaC ration influenced both the crystal lattice spacing and the mechanical properties of the material. Ill. 7. Ref. 50. Tab. 4.

Key words: tantalum carbide TaC, zirconium diboride ZrB₂, silicon carbide SiC, ultrahigh temperature ceramics, solid solution.

UDC 666.3:661.665.1

Silicon carbide liquid-phase sintering with various activating agents

Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 24–30

The liquid-phase sintering at 1860–2100 °C was used to prepare the silicon-carbide materials with the 5–10 weigh percent of oxide additions. The SiC material with the 20 weigh percent of three-component MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ system addition showed the ultimate physical and mechanical properties. The mechanical characteristics of the liquid-phase sintered materials with the 15 weigh percent of the three-component oxides addition exceed those of both the reactive-sintered and the solid-phase sintered materials and approach to those of the hot-pressed materials. Ill. 5. Ref. 31. Tab. 2.

Key words: SiC, liquid-phase sintering, aluminum-yttrium garnet, magnesia spinel, physical and mechanical properties.

UDC 666.3:54.05:546.271

Collective synthesis of the CaB₆–TiB₂ heterogeneous powders

Nesmelov D. D., Lysenkov A. S., Danilovich D. P., Kotsar' T. V., Ordanian S. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 31–36.

The heterogeneous CaB₆–TiB₂ powder blends were synthesized by means of the TiO₂ and CaCO₃ mixture boron carbide reduction under vacuum at 1400–1650 °C, and reactive hot pressing was used according to the condition: 1500 °C (synthesis in vacuum) – 1900 °C (Argon pressing). As a result of the CaB₆–TiB₂ synthesis with the mass ratio 1:1 at 1600 °C and isothermal time 1 hour the heterogeneous mixture was prepared which contained the CaB₆ and TiB₂ crystal phases as well as the residual B₄C admixture (0,5 mass percent). The powder particles were the grains 1–3 micrometers in diameter containing two phases CaB₆ and TiB₂ as the micro crystals 0,1–1,0 micrometers in diameter uniformly spaced over the particle volume. Ill. 6. Ref. 37. Tab. 1.

Key words: calcium hexaboride CaB₆, titanium diboride TiB₂, collective synthesis, boron carbide B₄C, heterogeneous powder.

UDC 666.3]486

The preparation methods and the properties of the reinforced engineering materials

Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S., Frolova M. G. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 37–48.

The literature review is presented concerned with the preparation methods and with the signature features of the carbide, nitride and boride transition engineering materials reinforced by means of filaments and fibrous crystals. The review concerns also the covalent bonding (SiC, Si₃N₄) and Al₂O₃ compositions. The fiber's and fibrous crystal's basic properties were investigated. Ill. 10. Ref. 154. Tab. 11.

Key words: filaments, fibrous crystals, carbides, nitrides, borides, SiC, Si₃N₄, reinforced materials.

UDC 666.974.6

The pyrocatechin's effect on the cement-free colloidal silica bonding refractory concrete mix properties

Voronkov M. E., Brykov A. S., Nekrasova O. K., Pavlov S. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 49–53.

It was shown that the pyrocatechin (1, 2-dihydroxybenzene) in the amount of 0,005–0,010 weigh percent of the solid components has the pronounced plasticization effect on the mixtures of the polifraction corundum aggregate with the bonding colloidal SiO₂-solution stabilized by the ammonium ions, the mixtures being intended for the cement-free refractory concrete's manufacturing. The article is concerned with the refractory self-consolidating compositions preparation under the condition of minimum water. Ref. 13. Tab. 3.

Key words: colloidal silica, corundum concrete, deflocculant, pyrocatechin.

UDC 666.762.42:666.1.031.5

The experience of the chrome-oxide refractory materials application in the electric glass-melting furnaces

Shustrov N. N., Puzach V. G., Bezenkov S. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 54–57.

The experience of the chrome-oxide refractory materials application in the electric glass-melting furnaces for fiberglass production is given in the article. The prospects are noticed of the chrome-oxide refractories using from the point of view of both the service reliability and the furnace campaign length. Ill. 4. Ref. 7. Tab. 5.

Key words: fiberglass production, electric glass-melting furnace, refractory materials, specific electric resistance.

UDC 666.974.64

The feasibility study of the low-cement magnesia concretes production

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Khafisova A. R., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 58–61.

The possibility to produce the vibro- and self-flow low-cement periclase concretes was investigated in the article. It was shown that when the concrete mixture is prepared in conventional conditions the aggregate and the fine ground component based on the fused periclase hydrate very little if any: over three days of the concrete curing the brucite content doesn't exceed 1 %. The data received can be used as the basis for the further development of the magnesia concretes with advanced properties. Ill. 1. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: periclase, low-cement concretes, hydration, brucite.

UDC 666.762.1.043.2.001.8

The high-alumina filament-reinforced heat-insulating materials on base of the Al₂O₃-SiO₂ и Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ glass fiber

Zubashchenko R. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 62–64.

The domestic refractory heat-insulating materials are designated in the article. The thermal stability of high-

alumina filament-reinforced heat-insulating materials on base of the mullite-silica glass fiber was investigated. The data was shown on the thermal stability of the products with both the crystallized and non-crystallized matrixes. Ill. 2. Ref. 10. Tab. 1.

Key words: mullite-silica glass fiber, heat-insulating materials, refractories, thermal conductivity.

UDC 546.05,544-971.2

The synthesis of the MoSi₂ material under the influence of the shift pressure

Bazhin P. M., Stolin A. M., Mikheev M. V., Kovalev I. D. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 65–67.

The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was used to prepare the molybdenum disilicide powder material by means of the aluminum and silicon reduction. It was shown that the mechanical action applied to the material after the SHS combustion wave has passed it through, can destroy the synthesized pellets which the conventional self-propagating high-temperature synthesis has created. The mechanical action's increasing in the course of the SHS-crushing breaks the agglomerated particles up to the finer fractions, as well; as it changes the morphology of the synthesized powder. Ill. 3. Ref. 8.

Key words: molybdenum disilicide, SHS-crushing, powder material, high-temperature deformation.

UDC 666.3:536.49:621.914.22

The designing of the ceramic-bladed end milling cutter with regard to their strain-stress behavior for the innovation engineering processes. Part 1

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 68–73.

It was shown that the ceramic tools designing technique, based on their strain-stress behavior analysis, is possible to be used to select the ceramic material for the end ceramic cutters preparation. The correlations were defined between the Al₂O₃ and Si₃N₄ ceramic materials properties from one side and the temperature, displacements, and stress in the ceramic cutter blade from the other side under the condition of non-steady thermoelastic behavior. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: designing, ceramic-bladed end milling cutter, Al₂O₃-ceramics, Si₃N₄-ceramics, heat flow, crooked spatial surface (CSS), non-steady thermoelasticity.

UDC 533.6:628.5

Numerical study of the dust-air current around the spherical suction unit screened by the circular swirling jet. Part 2. The dust particle dynamics

Gritskevich M. S., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 10. — P. 74–77.

The method is regarded for the pollutions screening with using the local suction hood. The investigating results are given for the particle behavior in the air flow nearby the local suction unit screened by means of the circular swirling jet, located both over the impermeable surface and in the closed space inside the aspiration hood. Ill. 11. **Key words:** local exhaust ventilation, swirling suction, velocity distribution, dust particles, exhausting range, aspiration.