



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

2

ФЕВРАЛЬ 2019

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)
ДАВИДОВ 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. Гагарик, 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@mis.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 22.02.19. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Tochilkin Василий В., Филатова О. А., Tochilkin Виктор В. Анализ процесса разлива металла открытой струей и конструкции оборудования приемных камер промежуточного ковша сортовой МНЛЗ.....3

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И. Энергетический анализ электрической печи с вибрационным подом для обжига вермикулитовых концентратов.....7

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики.....13

Хмелёв А. В. Получение муллит- TiC - c-BN - c-ZrO_2 -материалов методом плазменно-искрового спекания и их свойства.....23

Беляков А. В. Углеродные нанотрубки для синтеза керамоматричного композита (очистка, диспергация, модификация поверхности) (Обзор).....30

Тарасовский В. П., Августов А. А., Омаров А. Ю., Рыбальченко В. В., Васин А. А., Смирнов А. В., Шляпин А. Д. Сравнительный анализ свойств порошков оксида алюминия разных марок и керамики на их основе.....40

Шишкин Р. А., Кудякова В. С., Жиренкина Н. В. Исследование физико-химических преобразований в процессе низкотемпературного синтеза карбида циркония.....45

Толкачёва А. С., Шкерин С. Н., Плаксин С. В., Панкратов А. А., Москаленко Н. И. Твердые растворы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} 49

Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В. Генезис эффективности экотехнологии в производстве пылеобразующих материалов.....55

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Аникин В. Н. Введение в микромеханику керамики. Система эксплуатации керамических изделий.....60

ЭКОЛОГИЯ

Солдатов А. И., Боровик С. И. Влияние свойств поверхности углеродных сорбентов на адсорбцию поли- и гетероциклических ароматических углеводородов.....65

Abstracts.....70

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin Vasili V., Filatova O. A., Tochilkin Viktor V. Analysis of the process of pouring metal with an open stream and the design of the equipment of the receiving chambers of the tundish of CCM.....3

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I. Energy analysis of an electric furnace with a vibration hearth for roasting vermiculite concentrates.....7

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Abyzov A. M. Aluminium oxide and alumina ceramics (Review). Part 2. Foreign manufacturers. Technologies and research in the field of alumina ceramics.....13

Hmelov A. V. Production of mullite- TiC - c-BN - c-ZrO_2 -materials by the method of plasma-spark sintering and their properties.....23

Belyakov A. V. Carbon nanotubes for the synthesis of ceramic-matrix composite (cleaning, dispersion, surface modification) (the Review).....30

Tarasovskii V. P., Avgustov A. A., Omarov A. Yu., Rybalchenko V. V., Vasin A. A., Smirnov A. V., Shlyapin A. D. Properties of different aluminum oxide powders and ceramics made of them.....40

Shishkin R. A., Kudyakova V. S., Zhirenkina N. V. The study of physico-chemical transformations in the process of low-temperature synthesis of zirconium carbide.....45

Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., Pankratov A. A., Moskalenko N. I. Solid solution $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} 49

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Makarov N. V. Genesis of ecotechnology efficiency in the production of dust-forming materials.....55

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Anikin V. N. Introduction to micromechanics of ceramics. The system of operation of ceramic products.....60

ECOLOGY

Soldatov A. I., Borovik S. I. The influence of carbon sorbent surface properties on adsorption poly- and heterocyclic aromatic hydrocarbons.....65

Abstracts.....70

Д. Т. Н. К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, К. Т. Н. О. А. Филатова,
Д. Т. Н. Виктор В. Точилкин (✉)

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

УДК 621.746.047:669.054.2

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА ОТКРЫТОЙ СТРУЕЙ И КОНСТРУКЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИЕМНЫХ КАМЕР ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрены огнеупорное оборудование приемных камер сортовых машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и процессы управления потоками металла в них при разливке из сталеразливочного ковша открытой струей. Это обеспечивает эффективное формирование потоков стали в приемной камере промежуточного ковша сортовой МНЛЗ и создает условия для повышения качества металла и уменьшения брака непрерывно-литых заготовок.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), сталеразливочный ковш (СРК), промежуточный ковш (ПК), математическое моделирование, огнеупорные конструкции.

ВВЕДЕНИЕ

В современной МНЛЗ жидкая сталь практически полностью защищена от вторичного окисления при номинальных режимах разливки [1] посредством применения высококачественных огнеупоров [2]: защитная труба [3] на пути жидкой стали из сталеразливочного ковша (СРК) в промежуточный ковш (ПК) [4], погружной стакан [5] и другие элементы МНЛЗ, обеспечивающие прохождение жидкого металла к кристаллизатору. В кристаллизаторах обеспечивают оптимальные режимы качания [6] (за счет использования гидропривода) и автоматическое поддержание уровня металла [7], осуществляют автоматическое предотвращение прорывов металла. Для улучшения качества внутренней структуры заготовки применяют методы электромагнитного перемешивания и мягкого обжата заготовки с жидкой сердцевиной и др. Для предотвращения окисления жидкая сталь в промежуточном ковше защищена от контакта с воздухом слоем шлака [8]. Структура потоков расплавленного жидкого металла в ПК при непрерывной разливке является основным фактором, влияющим на распределение неметаллических включений (НВ) в заготовке [9].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

На сортовой пятиручьевой МНЛЗ используют Т-образный промежуточный ковш (рис. 1). Разливку жидкого металла производят из СРК открытой струей стали, что характерно для начала разливки СРК, при его замене [10].

Цель работы — исследование структуры потоков [11] стали в процессе разливки и характера распределения скоростей потоков ее при истечении открытой струей из разливочного отверстия СРК, а также обоснование конструктивных изменений [12] огнеупорных изделий ПК. Изучены особенности движения струи металла из СРК в ПК [9]. Рассмотрено влияние различных факторов на стабильность процесса литья и на концентрацию НВ в ПК [13] применительно к разливке на сортовой МНЛЗ. Проведено математическое моделирование [9] сле-

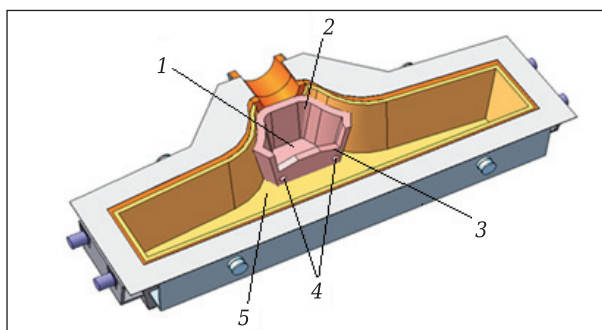


Рис. 1. Промежуточный ковш сортовой МНЛЗ: 1 — приемная камера; 2 — многогранный огнеупор (МО); 3 — порог; 4 — переливные отверстия; 5 — разливочная камера



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

дующих процессов: движение потоков стали в объеме системы струя металла из СРК – ПК; распределение НВ при разливке стали в ПК.

Математическая модель основана на уравнении Навье – Стокса для жидкого металла и уравнении неразрывности потока для несжимаемой жидкости [9]. Соответствующие уравнения имеют вид:

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

где $\vec{u}$ — вектор скорости жидкости; $\vec{F}$ — вектор объемных сил; p — давление жидкости; ∇p — градиент давления; ν — коэффициент кинематической вязкости; $\nabla^2 \vec{u}$ — лапласиан $\vec{u}$; ρ — плотность стали.

В математической модели были сделаны допущения [14]: плотность каждой фазы (металла и НВ) в модели постоянна; жидкий металл и НВ имеют одни и те же поля давлений; объем СРК изначально заполнен жидкостью; жидкость (сталь) является вязкой и несжимаемой.

Модель жидкого металла для анализа процесса разливки стали открытой струей из СРК в пятиручьевой ПК сортовой МНЛЗ показана на рис. 2. Было проведено математическое моделирование потоков жидкого металла при различных уровнях заполнения им ПК с целью оценки влияния высоты уровня металла в ковше на скорость истечения в зоне раздела структур металл – шлак над центральным разливочным отверстием [15].

Для представления рекомендаций по совершенствованию технологий разливки стали [16] и

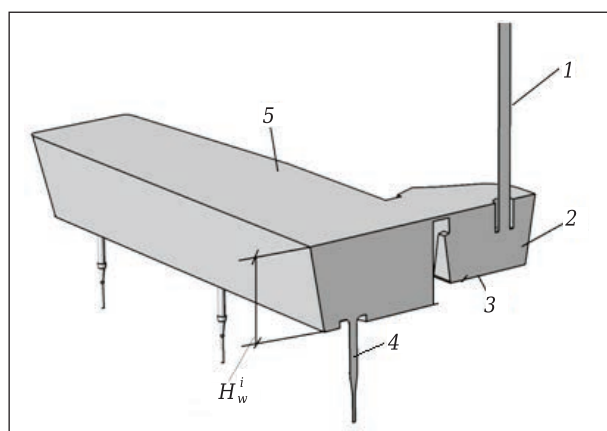


Рис. 2. Модель жидкого металла для анализа процесса разливки стали открытой струей из СРК в пятиручьевой ПК сортовой МНЛЗ: 1 — струя металла из СРК; 2 — плоскость симметрии пятиручьевого ПК сортовой МНЛЗ; 3 — металл в приемной камере ПК; 4 — металл, поступающий из разливочных стаканов ПК в кристаллизаторы; 5 — зеркало металла в ПК; H_w^i — рабочий уровень металла в ПК

огнеупорных конструкций [17] в периоды замены СРК и ПК в процессе цикла разливки стали на МНЛЗ при моделировании задавались значения высот уровня металла H_w : максимальный уровень $H_w^{\max}$ 670 мм, рабочие уровни H_w 600, 500, 400, 300 и 200 мм.

При анализе результатов моделирования оценивали изменение скорости металла [18] на зеркале металла в ПК, расположенного в центре ковша над центральным разливочным отверстием. Рост скорости выше предельно допустимой может привести к оголению поверхности металла и вторичному его окислению и, следовательно, ухудшению качества непрерывно-литой заготовки [19].

На рис. 3, а, б показаны поля скоростей потоков стали в продольном сечении ПК на зеркале металла при $H_w^{\max}$ в ПК (см. рис. 3, а) и при H_w в ПК, равном 600 мм. Для приведенных уровней стали в ПК характерно течение стали в основном через верх порога МО. При этом для приемной камеры ПК характерны высокие скорости по центру, в месте попадания струи металла из СРК и на верхней плоскости порога МО.

На рис. 3, в, г показаны поля скоростей потоков стали в продольном сечении ПК на зеркале металла при H_w в ПК 500 мм, что немного больше высоты порога МО (см. рис. 3, в), и при H_w в ПК 400 мм, что немного меньше высоты порога МК (см. рис. 3, г).

Анализ потоков при данном пограничном уровне стали в ПК, практически равном высоте порога МО, показал наличие скоростных потоков в месте стыка порога с боковыми поверхностями МО (см. рис. 3, в), а также увеличение скоростей потоков и стали из переливных отверстий МО (см. рис. 3, г) до 0,15 м/с, что больше допустимого 0,13 м/с. При уровне стали меньше высоты порога (см. рис. 3, г) увеличивается скорость потоков по дну ПК над боковыми разливочными отверстиями (разливочные отверстия 1, 2 и 4, 5) до величин 0,12–0,14 м/с.

На рис. 3, д, е показаны поля скоростей потоков стали в продольном сечении ПК на зеркале металла при H_w в ПК 300 мм (см. рис. 3, д) и 200 мм (см. рис. 3, е), что значительно меньше высоты порога МО. Анализ потоков при минимально возможных уровнях стали в ПК показал наличие скоростных потоков на дне МО приемной камеры ПК (см. рис. 3, д). Резкое увеличение скоростей потоков стали из переливных отверстий МО (см. рис. 3, е). Значения скоростей на поверхности зеркала жидкой стали при этом превышает 0,2 м/с, что значительно больше допустимого. При данных уровнях стали значительно увеличивается скорость потоков по дну ПК над боковыми разливочными отверстиями (разливочные отверстия 1, 2 и 4, 5) до величин 0,2 м/с и более.

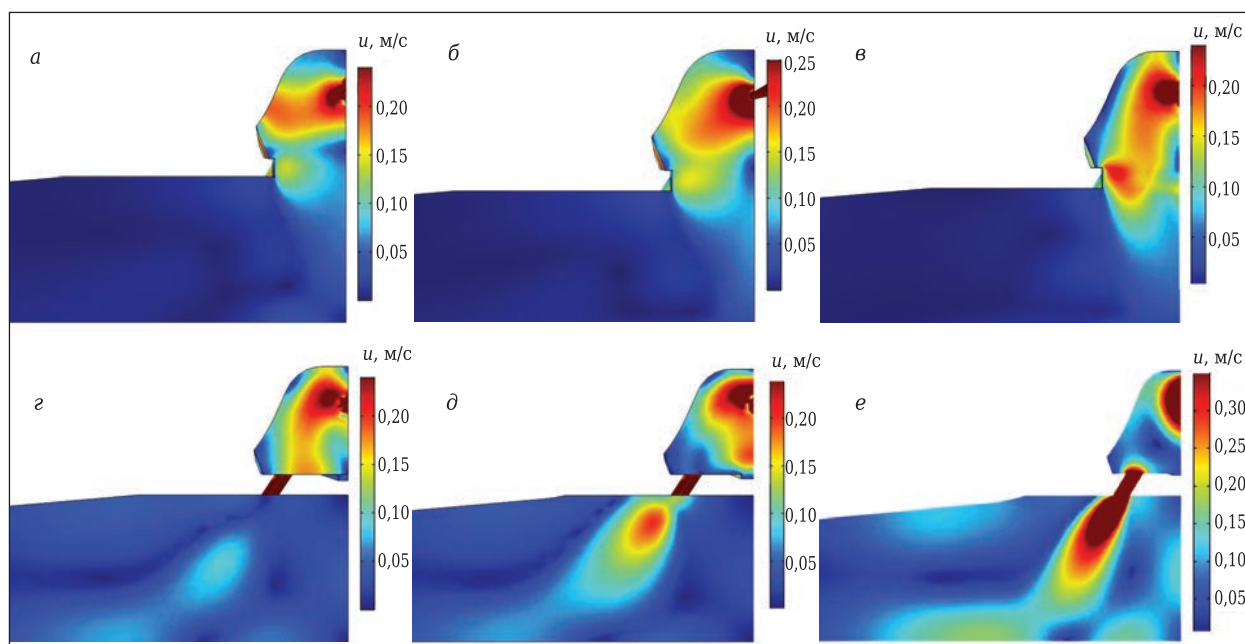


Рис. 3. Поля скоростей потоков стали в продольном сечении ПК на зеркале металла при H_w^i , мм: а — 670 ($H_w^{\max}$); б — 600; в — 500; г — 400; д — 300; е — 200

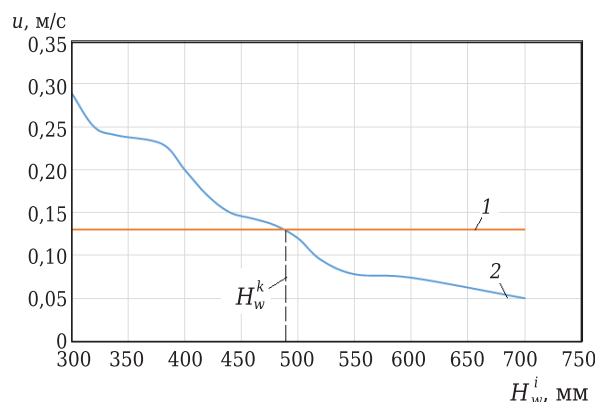


Рис. 4. Зависимость скорости u на зеркале металла в ПК над центральным разливочным отверстием от H_w^i : 1 — допустимая скорость потоков; 2 — скорости потоков стали на зеркале в зависимости от H_w^i ; H_w^k — критический уровень металла

На рис. 4 показаны зависимости скоростей потоков стали на зеркале металла в центре Т-образного ПК в районе центрального разливочного отверстия, где скоростные потоки наибольшие из-за его конструктивных особенностей. Чтобы не допустить оголения зеркала металла в ПК, H_w^i должен быть не ниже 500 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ работы системы открытая струя металла из СРК в ПК позволил установить, что в процессе разливки металла из ПК желательно поддерживать высоту уровня металла в ПК выше 500 мм, так как уменьшение уровня приводит к превышению скорости на зеркале металла ее предельного значения 0,13 м/с. Для обеспечения уменьшения скоростей на зеркале металла в период замены СРК и ПК необходимо использовать защиту струи металла [20].

Библиографический список

1. Odenthal, H.-J. Numerical and physical of tundish flow phenomena / H.-J. Odenthal, R. Bolling, H. Pfeifer // Steel Res. Int. — 2003. — Vol. 74, № 1. — P. 20, 44–55.
2. Кащеев, И. Д. Разработка огнеупорных бетонов алюмосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 15–18.
3. Kashcheev, I. D. Developing refractory concretes of aluminosilicate- and alumina-based compositions for high-temperature equipment in ferrous metallurgy / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev, A. A. Ryaplova // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 281–284. DOI: 10.1007/s11148-014-9708-x.

3. Вдовин, К. Н. Новые вставки из пластичных огнеупоров для защиты струи металла при разливке на МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 41–43.

Vdovin, K. N. New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Marochkin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320. DOI: 10.1007/s11148-014-9716-x.

4. Маки, Ж. Последние достижения в области разливочных огнеупорных систем / Ж. Маки, С. Задковски, Р. Брук // Достижения в области непрерывной разливки стали : Труды международного конгресса ; пер. с англ. Д. П. Евтеева, И. Н. Колыбанова. — М. : Металлургия, 1987. — С. 77–90.

5. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 10–13. DOI: 10.17073/1683-4518-2013-11-10-13.
- Vdovin, K. N.** Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 435–437. DOI: 10.1007/s11148-014-9628-9.
6. **Сотников, А. Л.** Диагностирование электромеханического привода механизма качания кристаллизатора МНЛЗ / А. Л. Сотников // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2016. — Т. 59, № 5. — С. 334–338. DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-334-338.
- Sotnikov, A. L.** Monitoring alignment of mold oscillatory motion with CCM process stream axis / A. L. Sotnikov, A. A. Sholomitskii // Metallurgist. — 2017. — Vol. 60, № 9/10. — P. 1046–1053. DOI: 10.1007/s11015-017-0406-z.
7. **Сотников, А. Л.** Контроль соосности колебательного движения кристаллизатора с технологической осью МНЛЗ / А. Л. Сотников, А. А. Шоломицкий // Металлург. — 2016. — № 10. — С. 45–50.
- Sotnikov, A. L.** Monitoring alignment of mold oscillatory motion with CCM process stream axis / A. L. Sotnikov, A. A. Sholomitskii // Metallurgist. — 2017. — Vol. 60, № 9/10. — P. 1046–1053. DOI: 10.1007/s11015-017-0406-z.
8. **Куклев, А. В.** Оптимизация гидродинамических характеристик промежуточного ковша УНРС с целью удаления экзогенных неметаллических включений / А. В. Куклев, В. В. Туняков, Ю. М. Айзин [и др.] // Металлург. — 2004. — № 4. — С. 47–49.
- Kuklev, A. V.** Optimization of the hydrodynamic characteristics of tundishes in order to remove exogeneous nonmetallic inclusions / A. V. Kuklev, V. V. Tynyakov, Yu. M. Aizin [et al.] // Metallurgist. — 2004. — Vol. 48, № 3/4. — P. 153–157. DOI: 10.1023/B:MELL.0000037176.66145.e8.
9. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок: монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск: Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.
- Vdovin, K. N.** Modernization of refractory equipment of a continuous section caster / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — С. 349–353. DOI: 10.1007/s11148-017-0109-9.
10. **Вдовин, К. Н.** Модернизация огнеупорного оборудования сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, В. И. Умнов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 3–7.
- Vdovin, K. N.** Upgrading of the refractory equipment of a continuous section caster / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — С. 349–353. DOI: 10.1007/s11148-017-0109-9.
11. **Вдовин, К. Н.** Разработка систем подачи аргона для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, С. Н. Ушаков, О. А. Марочкин [и др.] // Технология металлов. — 2013. — № 6. — С. 38–40.
- Vdovin, K. N.** Improving refractory constructions in the system «steel-pouring ladle – pouring basket» of CBCM / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 255–258. DOI: 10.1007/s11148-017-0093-0.
12. **Гущин, В. Н.** Совершенствование технологии рафинирования стали в промежуточных ковшах МНЛЗ / В. Н. Гущин, В. А. Ульянов // Сталь. — 2017. — № 5. — С. 16–20.
- Gushchin, V. N.** Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573. DOI: 10.1007/s11148-016-9889-6.
13. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование огнеупорных конструкций системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, В. И. Умнов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 29–32. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-6-29-32.
- Vdovin, K. N.** Improving refractory constructions in the system «steel-pouring ladle – pouring basket» of CBCM / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 255–258. DOI: 10.1007/s11148-017-0093-0.
14. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-11-3-7.
- Vdovin, K. N.** Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573. DOI: 10.1007/s11148-016-9889-6.
15. **Точилкин, В. В.** Методика расчета металлоприемника промежуточного ковша МНЛЗ / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2008. — № 6. — С. 44–47.
- Chislavlev, V. V.** Design engineering of refractory components for use in refining continuous – cast steel / V. V. Chislavlev, S. V. Feiler, D. V. Boikov, D. T. Neunyvakhina // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 603–607.
16. **Роглер, Ж. П.** Inclusion removal in a tundish by gas dubbing / J. P. Rogler, L. J. Heaslip, M. Mehrvar // Can. Met. Quart. — 2004. — Vol. 43, № 3. — P. 407–415.
- Rogler, J. P.** Inclusion removal in a tundish by gas dubbing / J. P. Rogler, L. J. Heaslip, M. Mehrvar // Can. Met. Quart. — 2004. — Vol. 43, № 3. — P. 407–415.
17. **Числавлев, В. В.** Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали при непрерывной разливке / В. В. Числавлев, С. В. Фейлер, Д. В. Бойков, Д. Т. Неунывахина // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 22–26. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-11-22-26.
- Chislavlev, V. V.** Design engineering of refractory components for use in refining continuous – cast steel / V. V. Chislavlev, S. V. Feiler, D. V. Boikov, D. T. Neunyvakhina // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 603–607.
18. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование металла в промежуточном ковше / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, М. В. Семенов [и др.] // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. — 2007. — № 1. — С. 43–46.
- Vdovin, K. N.** Refining metal in the tundish of continuous casters / V. N. Gushchin, V. A. Ul'yanov, V. A. Vasiliev // Metallurgist. — 2011. — Vol. 54, № 9/10. — P. 591–593. DOI: 10.1007/s11015-011-9344-3.
19. **Гущин, В. Н.** Технические решения по управлению потоками расплава в промежуточных ковшах МНЛЗ / В. Н. Гущин, В. А. Ульянов, В. А. Васильев // Металлург. — 2010. — № 9. — С. 45–47.
- Gushchin, V. N.** Technical solutions for controlling flows of melts in the tundishes of continuous casters / V. N. Gushchin, V. A. Ul'yanov, V. A. Vasiliev // Metallurgist. — 2011. — Vol. 54, № 9/10. — P. 591–593. DOI: 10.1007/s11015-011-9344-3.
20. **Точилкин, В. В.** Электромеханические манипуляторы для транспортирования и ориентации устройств, обеспечивающих защиту струи стали при разливке / В. В. Точилкин, К. Н. Вдовин // Изв. вузов. Электромеханика. — 2004. — № 2. — С. 111, 112. ■
- Tochilkin, V. V.** Electromechanical manipulators for transporting and orienting devices ensuring protection of the steel stream during pouring / V. V. Tochilkin, K. N. Vdovin // Izv. vuzov. Elektromekhanika. — 2004. — № 2. — С. 111, 112. ■

Получено 19.03.18

© К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин,
О. А. Филатова, Виктор В. Точилкин, 2019 г.

Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉)

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)», г. Иркутск, Россия

УДК 66.041.3-65:691.365

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ С ВИБРАЦИОННЫМ ПОДОМ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Приведен энергетический анализ электрической печи с вибрационным подом с привлечением ранее полученных аналитических моделей поглощения и новой уточненной модели теплоусвоения вермикулита. Получены температурно-временное уравнение, формулы производительности печного агрегата и удельной энергоёмкости обжига вермикулитовых концентратов. Показано, что печи новой концепции обладают удельной энергоёмкостью не более 77,8 мДж/м³, что более чем втрое ниже энергоёмкости пламенных печей для обжига вермикулита.

Ключевые слова: электрическая печь с вибрационным подом, вермикулитовые концентраты, удельная энергоёмкость, производительность печи.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические печи для обжига вермикулитовых концентратов и конгломератов из-за высокой стоимости электроэнергии в большинстве регионов страны до недавнего времени не могли конкурировать с пламенными печами, несмотря на относительно низкую удельную энергоёмкость (170 против 230–260 мДж/м³). Появление печей с вибрационной подовой платформой с принципиально иной конструктивной структурой [1–3] способно радикально изменить положение дел, так как прогнозные [2, 3] и экспериментальные [4] данные указывают на возможность достижения удельной энергоёмкости 45–65 мДж/м³ для различных видов и марок вермикулита. Разработка инженерной методики расчета таких энерготехнологических агрегатов становится актуальной задачей. Но прежде необходимо исследовать энергетические соотношения в системе печь – среда, опирающиеся на аналитическую модель поглощения вермикулитом тепловой энергии [5].

Цель настоящей работы — энергетический анализ системы печь – среда с учетом моделей поглощения и теплоусвоения вермикулита и выявление оптимального температурно-временного соотношения при минимальной удельной энергоёмкости процесса.

ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЕ УРАВНЕНИЕ

Поток теплового излучения, падающий на вермикулитовый монослой, находящийся на подовой плите, и

поглощаемый им $Q_{\text{пог}}$, Вт, и удельная энергия теплоусвоения θ_{Σ} , Дж/кг, связаны через массовую производительность печного агрегата Π_G , кг/с, соотношением

$$\theta_{\Sigma} \Pi_G = Q_{\text{пог}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{пог}}$ определяется выражением [5]:

$$Q_{\text{пог}} = \alpha_{\text{в}} I U \varepsilon_{\text{н}} \left\{ 2\varphi_{\text{н.в}} + \varphi_{\text{к.в}} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_{\text{в}} \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{\text{Ак}} + 2\varphi_{\text{Вк}} + 2\varphi_{\text{Ск}}) \right] \right\}, \quad (2)$$

представляющим собой аналитическую модель поглощения вермикулитом тепловой энергии.

В формуле (2) $\alpha_{\text{в}}$ — поглощательная способность однослойного вермикулитового потока, $\alpha_{\text{в}} = 0,768$; I и U — действующие значения силы тока, А, и напряжения, В, в электрической цепи нагревателей; $\varepsilon_{\text{н}}$ — степень черноты нихромовых нагревателей печи, $\varepsilon_{\text{н}} = 0,96$; $\varphi_{\text{н.в}}$ и $\varphi_{\text{к.в}}$ — угловые коэффициенты потоков от нагревателей на вермикулит ($\varphi_{\text{н.в}} = \varphi_{13} = 0,43$) и от крышки на вермикулит ($\varphi_{\text{к.в}} = \varphi_{43} = \varphi_{34} = 0,333$); φ_{14} , φ_{34} и φ_{13} — угловые коэффициенты, определяющие оптико-геометрические характеристики условных рабочих камер модулей обжига ($\varphi_{14} = 0,116$, $\varphi_{34} = 0,333$ и $\varphi_{13} = 0,43$); $\rho_{\text{в}}$ — отражательная способность однослойного вермикулитового потока, $\rho_{\text{в}} = 0,232$; ρ_4 — отражательная способность термоизоляционного покрытия крышки из муллитокремнеземистого войлока, $\rho_4 = 0,65$; $\varphi_{\text{Ак}}$ (0,128), $\varphi_{\text{Вк}}$ (0,078) и $\varphi_{\text{Ск}}$ (0,04) — средние угловые коэффициенты потоков от нагревателей соседних камер модуля обжига [5].

Определим массовую производительность печного агрегата:

$$\Pi_G = m/t, \quad (3)$$

где m — масса вермикулитового концентрата, одновременно находящегося на трех подовых



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

плитах платформы печи, кг; t — длительность обжига, равная времени движения однослойного потока вермикулита по поверхностям подов, с.

Масса вермикулита по мере его дегидратации в тепловом поле рабочего пространства модулей обжига печи снижается из-за выхода химически связанной и межслоевой воды на 20–24 % [6], поэтому введем поправочный коэффициент 0,78. Совместное решение уравнений (3) и (2) с учетом поправочного коэффициента приводит выражение (1) к виду

$$0,78 \cdot \frac{m}{t} = \alpha_{\text{в}} I U \varepsilon_{\text{н}} \left\{ 2\varphi_{\text{н.в}} + \varphi_{\text{к.в}} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \varphi_4}{1 - \rho_{\text{в}} \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{\text{ак}} + 2\varphi_{\text{вк}} + 2\varphi_{\text{ск}}) \right] \right\}, \quad (4)$$

где $0,78m$ — масса движущегося однослойного потока вермикулита в пересчете на вспученный материал, которая может быть определена через суммарный объем зерен, одновременно находящихся на трех подах печи:

$$V_{\Sigma} = 0,1667\pi D^3 n, \quad (5)$$

где D — условный средневзвешенный диаметр вспученного зерна, м; n — общее количество зерен на трех подовых плитах.

На рис. 1 показаны распределение условных диаметров частиц основной фракции ($5,0 \pm 2,0$) мм вермикулитового концентрата Medium Кокшаровского месторождения [4] и гистограммы остатков на ситах. Доля основной фракции $D_{\text{ср}5,0}$ 62 %, фракции со средним условным диаметром $D_{\text{ср}2,2} = 2,2$ мм 3,5 %, промежуточной фракции $D_{\text{ср}3,1} = 3,1$ мм 24,5 %, крупной фракции $D_{\text{ср}7,8} = 7,8$ мм 10 %.

Рассчитаем условный средневзвешенный диаметр концентрата Medium, мм:

$$D = \frac{2,2 \cdot 0,035 + 3,1 \cdot 0,245 + 5,0 \cdot 0,62 + 7,8 \cdot 0,1}{0,035 + 0,245 + 0,62 + 0,1} = 4,7,$$

определим плотность вспученного вермикулитового зерна «в теле» ρ , кг/м³:

$$\rho = \rho_{\text{н}} / (1 - \kappa_{\text{пор}}). \quad (6)$$

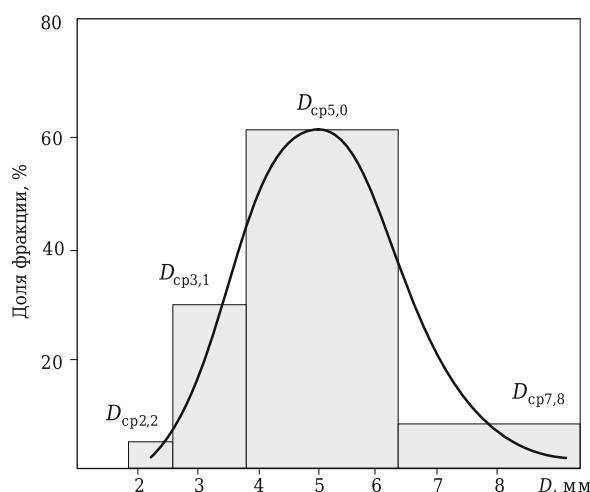


Рис. 1. Распределение условных диаметров частиц концентрата Medium

Так как истинная плотность — это плотность вещества без учета пористости, то в данном случае, так как зерна вермикулита пористые, применен термин плотность «в теле»; $\rho_{\text{н}}$ — насыпная плотность вермикулита, кг/м³; $\kappa_{\text{пор}}$ — коэффициент пористости в массиве вермикулита (~0,365 [7]).

На примере вермикулитового концентрата Medium [8] с $D = 0,0047$ м определим n при ширине и длине пода соответственно $B = 0,96$ м и $L = 0,5$ м и при условии рядной (не шахматной) структуры расположения зерен на поверхностях пода. Учитывая, что в исходном концентрате содержание вермикулита составляет 90 % [4] (остальное — инертный, не вспучивающийся материал), получим $n = 0,9(0,96/0,0047) \cdot (0,4/0,0047) \cdot 3 = 46877$, где 0,9 — коэффициент, учитывающий наличие не вспучивающихся частиц концентрата.

Плотность зерен «в теле» при насыпной плотности $\rho_{\text{н}} \sim 90$ кг/м³ вспученного материала из концентрата Medium, полученного при обжиге в одиночном однофазном модуле [4], по формуле (6) будет равна $\rho = 141,7$ кг/м³. Выражение, определяющее массу однослойного вермикулитового потока на трех подовых плитах печи $m_{\text{в}}$, имеет вид $m_{\text{в}} = 0,78 \cdot 0,1667\pi D^3 \cdot n \rho = 0,249$ кг. Здесь в качестве примера принят концентрат Medium с $\rho_{\text{н}} \sim 90$ кг/м³ и $D = 0,0047$ м для возможности адекватного сопоставления расчетных результатов с результатами экспериментов, приведенными в работе [4]. Уравнение (4) с учетом равенства [5]

$$IU f_{\text{н}} = \sigma T^4 \quad (7)$$

приведем к виду

$$\theta_{\Sigma} \frac{m_{\text{в}}}{t} = \alpha_{\text{в}} \sigma T^4 \varepsilon_{\text{н}} f_{\text{н}} \left\{ 2\varphi_{\text{н.в}} + \varphi_{\text{к.в}} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \varphi_4}{1 - \rho_{\text{в}} \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{\text{ак}} + 2\varphi_{\text{вк}} + 2\varphi_{\text{ск}}) \right] \right\}, \quad (8)$$

где σ — постоянная Стефана – Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [9]; $f_{\text{н}}$ — площадь всех излучающих поверхностей нагревателей, м²; T — температура нагревателей, К.

Решая уравнение (8) относительно температуры нагревателей, получим температурно-временную характеристику печи с вибрационным подом:

$$T = \sqrt[4]{\frac{\theta_{\Sigma} m_{\text{в}}}{t \cdot \alpha_{\text{в}} \varepsilon_{\text{н}} f_{\text{н}} \left\{ 2\varphi_{\text{н.в}} + \varphi_{\text{к.в}} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \varphi_4}{1 - \rho_{\text{в}} \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{\text{ак}} + 2\varphi_{\text{вк}} + 2\varphi_{\text{ск}}) \right] \right\}}}. \quad (9)$$

Далее рассмотрим баланс удельных энергий, усваиваемых вермикулитом при его дегидратации и вспучивании.

БАЛАНС ЭНЕРГИЙ ТЕПЛОУСВОЕНИЯ ВЕРМИКУЛИТА

Уравнение баланса удельных энергий для 1 кг вермикулитового концентрата можно выразить суммой θ_{Σ} , кДж/кг [10]:

$$\theta_{\Sigma} = \theta_{100} + \theta_{\text{х}} + \theta_{\text{с}} + \theta_{\text{в}} + \theta_{\text{п}} + \theta_{\text{а.г.}} \quad (10)$$

где θ_{100} — теплота предварительного нагрева концентрата за счет тепловых потерь до ~ 100 °С (является начальным условием и в дальнейшем не учитывается); θ_x — энергия выхода химически связанной воды (196,9 кДж/кг [11]); θ_c — энергия нагрева сухой части вспученного минерала (551,9 кДж/кг [10]); θ_b — энергия фазового перехода межслоевой и химически связанной воды (235,3 кДж/кг [10]); θ_n — энергия перегрева водяных паров (108,7 кДж/кг [10]); $\theta_{a.g}$ — энергия нагрева адсорбированных газов (75,2 кДж/кг [10]).

Суммарная удельная энергия теплоусвоения вермикулитового концентрата Ковдорского месторождения без учета θ_{100} по ранее приводившимся данным (например, в работе [10]) составляла $\theta_{\Sigma K} = 1209$ кДж/кг, концентрата Татарского месторождения — $\theta_{\Sigma T} = 1151$ кДж/кг. Расчеты, проведенные для кокшаровского вермикулита по ранее разработанной методике [10] с учетом температуры обжига (880 °С), установленной экспериментально [4], дали следующий результат: $\theta_{\Sigma K1} = 1360$ кДж/кг.

Ранее при анализе процессов дегидратации и структурообразования вермикулита принималось допущение о том, что на выходе из печи все зерна вспученного материала достигают температуры электрических нагревателей. Если для модульно-спусковых печей это допущение было более или менее оправданно [10], так как вермикулит в модулях обжига движется внутри пространства рабочих камер, образованных полосовым нихромом, то для печей с вибрационным подом, в которых рабочие камеры условны, а нагреватели располагаются над вермикулитом, данное допущение является весьма грубым. Сейчас, когда получены результаты экспериментальных исследований физической модели печи с вибрационным подом [4], определение суммарной удельной энергии теплоусвоения можно проводить, опираясь на них.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Конструкция электрических модульно-спусковых печей не позволяла определить температуру вермикулитовых зерен на выходе из печи из-за больших расстояний между ними. Новые печи с вибрационным подом отличаются тем, что концентрация вспученного материала на поверхности модуля (подовой плите) во много раз больше. За счет вибротранспортирования вермикулит движется монослоем, скученно, практически без зазоров между зернами, что позволяет получить сплошную вермикулитовую поверхность и измерить его температуру.

При проведении экспериментов [4] температуру вермикулита измеряли в разных точках подовой плиты между крепежными головками с помощью пирометра DT-8835 (точность в диапазоне 50–1000 °С $\pm 1,5$ %) при различных темпера-

турных режимах печи. В установившемся тепловом режиме при средней плотности вспученного продукта около 92 кг/м³ была зафиксирована средняя по нескольким измерениям температура 512 °С. При этом средняя температура поверхности нихромовых нагревателей составила 926 °С [10]. Эксперимент показал, что в процессе обжига вермикулита в печи с вибрационным подом его температура не сравнивается с температурой нихромовых нагревательных элементов.

Новая модель теплоусвоения

Вернемся к уравнению баланса удельных энергий (10) и проведем перерасчет значений его членов. Энергия дегидратации минерала остается прежней — $\theta_x \approx 196,9$ кДж/кг. Теплота θ_c , накапливаемая сухим веществом вспученных зерен, будет меньше:

$$\theta_c = c \cdot \kappa_T \cdot m \cdot 0,816 \Delta T = 860 \cdot 1,225 \cdot 1 \cdot 0,816 \cdot (512 - 100) = 361,9 \text{ кДж},$$

где c — средняя удельная теплоемкость вермикулитовых концентратов, $c \sim 980$ Дж/(кг·°С) [12]; κ_T — коэффициент, учитывающий возрастание удельной теплоемкости минерала при повышении температуры [11], $\kappa_T \sim 1,225$; m — масса концентрата (1 кг); 0,816 — доля твердой фазы [10]; (512 – 100) — перепад температур ΔT , °С.

Теплота фазового перехода химически связанной и межслоевой воды при 100 °С остается прежней — $\theta_b = 235,3$ кДж. Энергия перегрева водяного пара уменьшится:

$$\theta_n = c_n \cdot m \cdot 0,115 \Delta T = 1593,4 \cdot 1 \cdot 0,115 \cdot (512 - 100) = 75,5 \text{ кДж/кг},$$

где c_n — средняя удельная теплоемкость водяного пара в диапазоне 100–500 °С, $c_n \sim 1593,4$ Дж/(кг·°С) [13].

Теплота нагрева адсорбированного углекислого газа уменьшится и будет равна:

$$\theta_{a.g} = c_{CO_2} \cdot m \cdot 0,115 \Delta T = 1102,1 \cdot 0,115 \cdot (512 - 100) = 52,2 \text{ кДж/кг}.$$

Полная энергия теплоусвоения вермикулитового концентрата Кокшаровского месторождения будет равна:

$$\theta_{\Sigma K1} = \theta_x + \theta_c + \theta_b + \theta_n + \theta_{a.g} = 196,9 + 361,9 + 235,3 + 75,5 + 52,2 = 921,8 \text{ кДж/кг}.$$

Полученное значение соответствует чистому вермикулитовому концентрату. Здесь также следует учесть, что в концентрате присутствует 10 мас. % инертного материала, который тоже «потребляет» энергию:

$$\theta_i = 0,1 c_i \cdot m \cdot \Delta T = 0,1 \cdot 942,5 \cdot (512 - 100) = 38,8 \text{ кДж/кг},$$

где 0,1 — массовая доля инертного материала в 1 кг концентрата; c_i — удельная теплоемкость инертного материала (для песка в диапазоне 20–600 °С, c_i в среднем равна 942,5 Дж/(кг·°С)

[14]); m — масса исходного концентрата (1 кг); ΔT — изменение температуры при нагреве, °C.

Таким образом, уравнение (9) примет окончательный вид:

$$T = \sqrt[4]{\frac{[0,9 \cdot (\theta_x + \theta_c + \theta_b + \theta_{a,r}) + \theta_n] \cdot m_b}{t \cdot \alpha_s \sigma \varepsilon_n f \left\{ 2\varphi_{n,b} + \varphi_{k,b} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_n \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{A,k} + 2\varphi_{B,k} + 2\varphi_{C,k}) \right] \right\}}} \quad (11)$$

Температурно-временная зависимость, производительность, энергоёмкость

Если принять длительность обжига t соответствующей экспериментальному значению 3,31 с, по формуле (11) получим температуру на нагревателях 1187 K = 914 °C. Расчет в кельвинах по сравнению с экспериментально полученной температурой (926 °C = 1199 K) дает расхождение 1,0 %. Очевидно, что такая точность конечной формулы (11) является неожиданным и благоприятным наложением неточностей

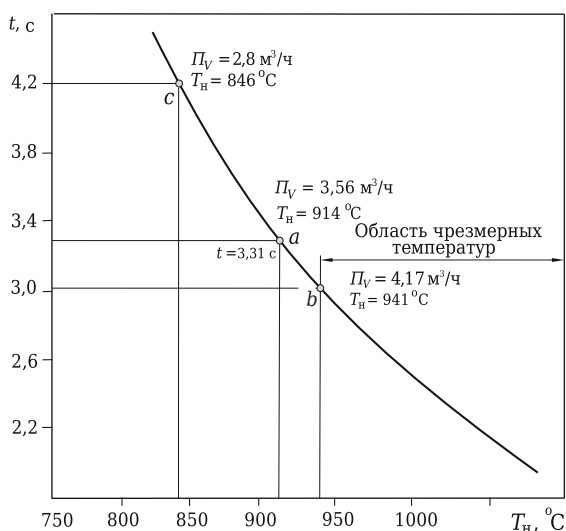


Рис. 2. Температурно-временная кривая

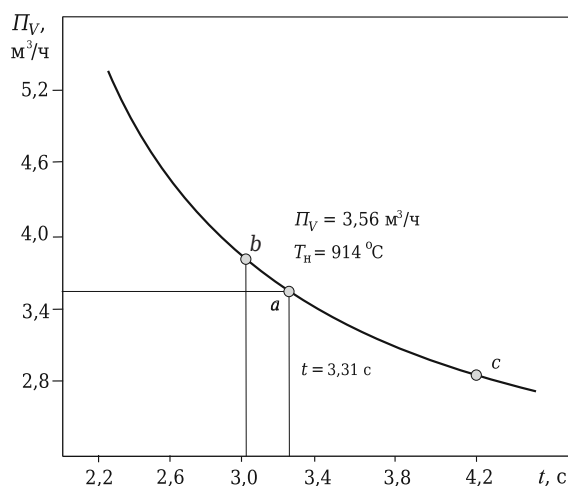


Рис. 3. Зависимость производительности печи от длительности обжига

вложенных в нее аналитических моделей поглощения вермикулитом тепловой энергии, теплопереноса и теплоусвоения вермикулита. Зададим ряд значений t и построим по выражению (11) температурно-временную зависимость (рис. 2). Рабочая точка a соответствует температурно-временному режиму, близкому к установившемуся тепловому режиму печи, достигнутому в эксперименте [4] при средней плотности вспученного вермикулита 90–92 кг/м³. Точка b на графике ограничивает верхний порог температур, за которым происходит налипание мелкодисперсных частиц на поверхность (особенно нагревателей). Точка c характеризуется небольшой температурой нагревателей, но производительность печи здесь заметно снижается. Температурно-временной режим электрической печи с вибрационным подом следует ограничить окрестностями точки a , оставаясь в интервале t от 3,1 до 3,5 с. Но это условие может быть иным при обжиге вермикулитовых концентратов других размерных групп. Зависимость объема вспученных зерен в массиве от объема тех же зерен «в теле» выражается аналогично зависимости (6):

$$V = V_{3\Sigma} / (1 - \kappa_{\text{пор}}), \quad (12)$$

a часовая объемная производительность печи определяется формулой

$$P_V = V \cdot 3600 / t.$$

Пренебрегая объемом 10 % инертного материала, получим $V = 0,0035 \text{ м}^3$ и определим производительность печи: $P_V = 3,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Производительность печи, определенная пересчетом экспериментального значения для одиночного модуля [14], равна $3,56 \text{ м}^3/\text{ч}$. Если за базовое принять это значение, то расчетная производительность дает результат, завышенный на 6,7 %.

Введем корректирующий коэффициент $k = 0,937$. Тогда формула объемной производительности печи с вибрационным подом примет вид

$$P_V = k \frac{V \cdot 3600}{t}. \quad (13)$$

По формуле (13) построена зависимость P_V от t (рис. 3). С переходом от режимной точки t_a к точке t_c печь теряет производительность, но эта область может быть рекомендована при обжиге вермикулитовых концентратов больших размерных групп со средневзвешенным условным диаметром 7–8 мм и более. Область значений t в интервале от t_a до t_b может быть рекомендована для мелких концентратов, так как здесь производительность печи увеличивается при одновременном снижении температуры нагревателей (см. рис. 2).

Используя формулу (7) для температурно-временного соотношения T_n (1187 K) – t (3,31 с) с учетом площади нагревательных элементов на одном модуле $f_n = 0,228 \text{ м}^2$ ($f_n = 0,282 \text{ м}^2$), получим

$$IU = \sigma T_n^4 f_n.$$

Тогда удельную энергоёмкость обжига можно выразить соотношением

$$e_y = \frac{3\sigma T_n^4 f_n}{P_v} \cdot 3600, \quad (14)$$

где $3\sigma T_n^4 f_n$ — тепловая мощность, потребляемая печным агрегатом.

Подставляя в формулу (14) значения температуры нагревателей и производительности $P_v = 3,56 \text{ м}^3/\text{ч}$, при которых была достигнута плотность вспученного вермикулита [4] 90–92 кг/м³, определим e_y , соответствующую точке *a* (см. рис. 1), равную 77,86 мДж/м³, что на 4,6 % меньше, чем в эксперименте (для кокшаровского вермикулита 81,6 мДж/м³ [4]). Построим график изменения e_y от T_n модулей обжига печи (рис. 4). График представляет собой гиперболическую кривую. Чем выше T_n , тем ниже e_y , но и эта зависимость проявляется слабо. Так, в точке *b* энергоёмкость равна 77,79 мДж/м³, а в точке *c* — 78,14 мДж/м³; расхождение составляет всего 0,45 %. Более существенных изменений можно ожидать при обжиге других размерных групп и видов вермикулитовых концентратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, энергетический анализ системы печь – среда с учетом моделей поглощения и теплоусвоения вермикулита показал зону оптимального соотношения температур и длительности обжига вермикулитовых кокшаровских концентратов пятой размерной группы. Полученные зависимости — температурно-временное уравнение и формулы производительности и удельной энер-

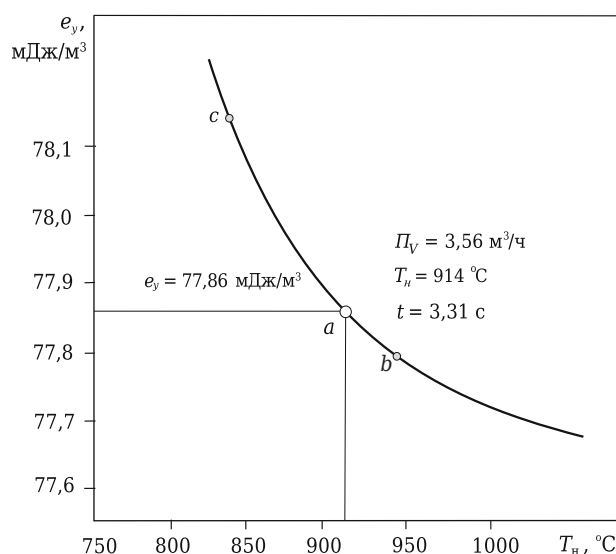


Рис. 4. Зависимость удельной энергоёмкости обжига от температуры нагревателей печи

гоёмкости хорошо соотносятся с эмпирическими данными, приведенными ранее [4]. Достигнутое значение удельной энергоёмкости в электрической печи с вибрационным подом $e_y = 77,86 \text{ мДж/м}^3$ показывает, что такие печи являются энергосберегающими и конкурентоспособными на рынке вермикулита и вермикулитовых продуктов.

Полученные результаты являются основой для инженерной методики расчета новых энерготехнологических агрегатов, которые вскоре смогут заменить морально устаревшие и пожаровзрывоопасные пламенные печи, работающие на углеводородном топливе.

Библиографический список

1. Пат. 166554 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь с вибрационной подовой платформой / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исслед. техн. ун-т. — № 2015155496/02 ; заявл. 23.12.15 ; опубл. 27.11.16, Бюл. № 33.
2. Нижегородов, А. И. К исследованию аналитических моделей систем для подачи сыпучих материалов в печь с вибрационной подовой платформой / А. И. Нижегородов // Вестник Иркутского гос. техн. ун-та. — 2015. — № 12. — С. 223–229.
3. Брянских, Т. Б. Трехмодульная электрическая печь для обжига вермикулита и других сыпучих материалов с вибрационной подачей сырья / Т. Б. Брянских // Вестник Иркутского гос. техн. ун-та. — 2016. — № 5. — С. 10–18.
4. Нижегородов, А. И. Испытания новой альтернативной электрической печи для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, Т. Б. Брянских, А. Н. Гаврилин [и др.] // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2018. — Т. 329, № 4. — С. 142–150.
5. Нижегородов, А. И. Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин. — Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2015. — 250 с.
6. Зедгенизов, В. Г. Эффективность использования многомодульных модификаций электрических печей для обжига вермикулита / В. Г. Зедгенизов, А. И. Нижегородов // Строительные материалы. — 2009. — № 12. — С. 51–53.
7. Нижегородов, А. И. Оптимизация размерных рядов вермикулитовых концентратов на основе анализа кластерной модели сыпучих массивов / А. И. Нижегородов // Строительные и дорожные машины. — 2010. — № 4. — С. 13–16.
8. Приморский вермикулит [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.primver.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=4&Itemid=11 (11. 01. 2010).
9. Яворский, Б. М. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. — М. : Наука, 1968. — 940 с.
10. Нижегородов, А. И. Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фрак-

ционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск : Изд-во ИрГТУ. 2011. — 172 с.

11. **Хвостенков, С. И.** О теплоте гидратации и магнитной восприимчивости вермикулита / С. И. Хвостенков, О. А. Залкинд // Горно-металлург. ин-т Кольского ф-ла АН СССР: сб. науч. тр., 1966. — С. 90–100.

12. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Слюда. М., 2007 [Электронный ресурс] / Режим доступа

: <http://amurinform.ru/wp-content/uploads/2015/10/metrek.-slyuda1.pdf> (16.01.19).

13. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич ; под ред. Д. И. Сахарова. — М. : Физматгиз, 1960. — 208 с.

14. Расчет нагревательных и термических печей : справ. изд. ; под ред. В. М. Тымчака и В. Л. Гусовского. — М. : Metallurgia, 1983. — 480 с. ■

Получено 10.05.18

© А. И. Нижегородов, 2019 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
- Промышленное применение огнеупоров
- Высокотемпературная инженерная керамика
- Сотрудничество между клиентами, производствами и научными организациями

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

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

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

УДК 546.623-31:666.3

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики*

Представлена информация о западных производителях алюмооксидной керамики, преимущественно тонкой технической. Приведены данные по механическим, теплофизическим, диэлектрическим свойствам продуктов, выпускаемых разными фирмами. Применительно к перспективам промышленного выпуска рассмотрены некоторые методы получения керамики на основе Al_2O_3 .

Ключевые слова: оксид алюминия, алюмооксидная керамика, производители алюмооксидной керамики.

ПРОИЗВОДИТЕЛИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ. ТЕХНОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В части 1 обзора [29] описаны свойства Al_2O_3 и алюмооксидной керамики безотносительно конкретных изготовителей, разновидности промышленно выпускаемого дисперсного Al_2O_3 . В части 2 обзора рассмотрены коммерчески доступные марки тонкой технической керамики на основе Al_2O_3 .

В справочнике [30] представлены данные о западных и других производителях технической керамики (главным образом из США, Великобритании, Германии, Франции, Японии) и их продукции по состоянию на 1998 г. Данных по российским и китайским производителям (за исключением малочисленных филиалов западных компаний) не имеется. Ниже приведен список компаний, выпускающих алюмооксидную керамику и монокристаллический Al_2O_3 , а также порошки Al_2O_3 [30].

Производители керамики и монокристаллического Al_2O_3 (1998 г.): ACC-AC Cerama, Alberox (Morgan), Aremco Products Inc., Astro Met Inc., BCE Special Ceramics GmbH,

Ceradyne Inc., CeramTec (Hoechst), Ceram-Tek, Ceratec, Coors Ceramics, CTI — Ceramica Technica Industrial, Degussa (Friatec), Du-Co Ceramics, Dynamic Ceramic, Fairey Industrial Ceramics, Gimex, Goodfellow, A. G. Hackney, Haldenwanger, Lone Peak, Engineering, Maret, MarkeTech Int., Megaceram, Meller Optics, Moh-9, Morgan Matroc, NeoCeram, NGK, Performance Ceramics Co., Sanwa Tsusho, Saphikon, Saxonburg Ceramics, Seagoe, Toshiba Ceramics, TKT, Ukrainian Res. Inst., Valley Design Corp., Vesuvius McDanel Co., Vesuvius Zyalons, VZS, Wesgo.

Производители порошкообразного Al_2O_3 (1998 г.): Alcan Chemicals Europe, Norton, Pechiney, Pechiney Electrometallurgie, Sumitomo Chemical.

По первой категории (компактные изделия из Al_2O_3) приведены свойства продуктов, которые могут быть кратко обобщены для алюмооксидной керамики (не рассматривая сапфир⁵) следующим образом. Все свойства, кроме ТКЛР, указаны при комнатной температуре: кажущаяся плотность γ обычно 3,7–3,9 г/см³ для тонкой корундовой керамики⁶ (до 3,96 г/см³ для корундовой керамики высокой чистоты от 99,8 % и до 4,3 г/см³ для оксида алюминия, упрочненного оксидом циркония (ZTA)); предел прочности при изгибе σ_f в основном 250–400 МПа, иногда ниже

* Продолжение. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 1 за 2019 г.



А. М. Абызов
E-mail: andabyz@mail.ru

⁵ В качестве производителей сапфира были указаны Ceratec, Goodfellow, Maret, MellerOptics, Saphikon.

⁶ Обычно под корундовой керамикой подразумевается керамика с содержанием Al_2O_3 95 % и выше.

или выше (до 500–600 МПа для корундовой керамики высокой чистоты $\geq 99,8\%$); предел прочности при сжатии σ_c в широких пределах, обычно 2000–4000 МПа; модуль Юнга E обычно 250–400 МПа; твердость по Виккерсу, Кнупу HV, HK обычно 15–23 ГПа; трещиностойкость K_{Ic} обычно 3,5–4,5 МПа·м^{0,5}, иногда до 5–6 МПа·м^{0,5} (до 7 МПа·м^{0,5} для ZTA); теплопроводность λ обычно 20–30 Вт/(м·К), реже ниже или выше (до 40 Вт/(м·К)); ТКЛР (среднее значение в интервале 20–1000 °С) в основном 6–8,5 ppm/К, иногда ниже или выше (до 9,4 ppm/К); удельное объемное электрическое сопротивление ρ обычно около 10^{14} Ом·см (диапазон 10^{12} – 10^{16} Ом·см), иногда ниже или выше ($> 10^{16}$ Ом·см).

Корундовую керамику высокой чистоты ($\geq 99,8\%$) уже выпускали: *BCE Special Ceramics GmbH*, *Ceradyne*, *Ceratec*, *Coors Ceramics*, *MarkeTech*, *Morgan Matroc*, *Sanwa Tsusho*, *Toshiba Ceramics*, *TKT-Metoxit*, *Vesuvius McDanel Co.*, *Vesuvius Zyalons*. Изготовителями ZTA числились *Coors Ceramics*, *Degussa (Friatec)*, *MarkeTech*, *Moh-9*, *Morgan Matroc*, *Toshiba Ceramics*, *VZS*.

В настоящее время информация о производителях алюмооксидной керамики и технических характеристиках их продукции доступна в Интернете на сайтах этих компаний. Ниже представлена такая подборка по результатам проведенного поиска⁷. В табл. 7–14 приведена техническая спецификация продуктов из рекламных проспектов, главным образом тех, в которых имеются данные о размере зерен керамики d . Все свойства указаны для комнатной температуры 20 или 25 °С, если в сносках не указано иное. Составы возможных добавок и технология изготовления керамики в рекламных проспектах производителями, как правило, не раскрываются. Косвенно о составе керамики можно судить по ее плотности, которая всегда присутствует в спецификациях. Сам список фирм изменился: часть фирм поменяла название; появился ряд новых компаний; некоторые перестали существовать (например, широко известная *Degussa*), вошли в состав или были приобретены другими компаниями (так, *Norton* вошла в группу *Saint-Gobain*, *Ceradyne* стала дочерней компанией *3M*).

Некоторые зарубежные производители алюмооксидной керамики (2018 г.): *Accuratus Corp.* (США) — <http://accuratus.com>; *Aremco* (США) — <https://www.aremco.com>; *BCE Special Ceramics GmbH* (Германия) — <http://www.bce-special-ceramics.com>; *CeramTec* (Германия)

— <https://www.ceramtec.com>; *CoorsTek* (США) — <https://www.coorstec.com>; *Dynamic Ceramic Inc.* (Великобритания) — <http://www.dynacer.com>; *H. C. Starck Ceramics* (Германия) — <https://www.hcstarck.com/en/home.html>; *Hangzhou JW Technology* (Китай) — <http://www.ceramic-metal-partss.com>; *HT-Ceram Group* (Италия) — <http://ht-ceramgroup.com>; *International Syalons* (Великобритания) — <http://www.syalons.com>; *Japan Fine Ceramics* (Япония) — <https://www.japan-fc.co.jp/en>; *Kyocera* (Япония) — <https://global.kyocera.com>; *Materion* (США) — <https://materion.com>; *Morgan Advanced Materials* (Великобритания) — <http://www.morganadvancedmaterials.com>; *Ortech Advanced Ceramics* (США) — <http://www.ortechceramics.com>; *Schunk Ingenieurkeramik* (Германия) — <https://www.schunk-group.com/en>; *Superior Technical Ceramics* (США) — <http://www.ceramics.net>.

Некоторые зарубежные производители порошков оксидов и гидроксидов алюминия, алюмооксидных зернистых абразивов (2018 г.): *Advanced Abrasives* (США) — <http://www.advancedabrasives.com>; *Almatis* (Германия) — <http://www.almatis.com>; *AluChem* (США) — <http://aluchem.com>; *Dadco Alumina and Chemicals* (Великобритания) — <http://www.dadcoalumina.com>; *Imerys Fused Minerals* (Франция) — <http://www.imerys-fusedminerals.com>; *Inframat* (США) — <http://www.inframat.com/advancedmaterials.htm>; *3M* (США) — <https://www.3m.com>; *MAL Hungarian Aluminium* (Венгрия) — <http://english.mal.hu/Engine.aspx>; *Nabaltec* (Германия) — <http://www.nabaltec.de>; *Saint-Gobain Ceramic Materials* (Франция) — <https://www.abrasivematerials.saint-gobain.com>; *Xi'an Chembor* (Китай) — <http://alumina-boron-oxide.com>.

Кроме монолитных изделий и дисперсных материалов (зерна, порошки) Al_2O_3 доступен в виде волокон. Компания *3M* (США) выпускает корундовое волокно Nextel 610 (> 99 мас. % Al_2O_3) наряду с алюмосиликатным волокном Nextel 720 (> 85 мас. % Al_2O_3) и алюмоборосиликатными волокнами Nextel 312 и Nextel 440 (62,5 и 70 мас. % Al_2O_3) [45]. Диаметр филаментов этих волокон 8–14 мкм, размер кристаллитов менее 0,5 мкм, диаметр самих волокон доли миллиметра, плотность волокон 1,5–20 тыс. денье⁹. Волокно Nextel 610 имеет γ 3,9 г/см³, предел прочности при растяжении σ_t филамента 2800 МПа, E 370 МПа. Волокна выпускаются в виде непрерывных нитей, плетеных тканей или резаными. Подробную информацию о волокнах на основе Al_2O_3 различных производителей, выпускав-

⁷ Более полный список можно найти, например, на сайтах Немецкого и Американского керамических обществ в разделе «Корпоративные члены» (https://www.dkg.de/en/members/companies/technical_ceramics, <http://ceramics.org/acers-community/corporate-members-2>).

⁸ Фирма приобретена частным турецким пенсионным фондом *Oyak* в 2015 г., подробная техническая информация о продуктах на сайте отсутствует.

⁹ Линейная плотность, грамм на 9 км длины.

шихся с 1970-х годов, можно найти в публикации [46]. Разновидности, способы изготовления, структура и свойства алюмооксидных волокон, композиты на их основе, некоторые рыночные аспекты рассмотрены в публикации [47].

К данным, представленным в табл. 7–14, необходимо сделать следующие комментарии. Непосредственное сравнение параметров различных продуктов не всегда возможно, так как измеряе-

мые при тестировании величины часто зависят от метода и условий измерения. В спецификациях производители не всегда указывают метод измерения и его условия либо условия измерений меняются от продукта к продукту. Это замечание относится к температурному диапазону, в котором измерялся ТКЛР, к нагрузке при измерении твердости, к толщине материала при определении пробойного напряжения, к частоте, при

Таблица 7. Алюмооксидная и корундоциркониевая керамика CoorsTek [31]

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	d, мкм	σ _f ^{*1} , МПа	σ _t , МПа	σ _c , МПа	E ^{*2} , ГПа	K _{ic} ^{*3} , МПа·м ^{0,5}	HK ^{*4} , ГПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*5} , ppm/K	E _{br} ^{*6} , кВ/мм	ε _r ^{*7}	tgδ ^{*7}
AD-85	85	3,42	6	296	155	1930	221	3–4	9,4	16,0	7,2	9,4	8,2	9·10 ⁻⁴
AD-90	90	3,60	4	338	221	2482	276	3–4	10,4	16,7	8,1	8,3	8,8	4·10 ⁻⁴
AD-94	94	3,70	8	352	193	2103	303	4–5	11,5	22,4	8,2	8,3	9,1	4·10 ⁻⁴
AD-96	96	3,72	6	358	221	2068	303	4–5	11,5	24,7	8,2	8,3	9,0	2·10 ⁻⁴
FG-995	98,5	3,80	6	375	248	2500	350	4–5	13,7	27,5	8,2	8,7	9,6	2·10 ⁻⁴
AD-995	99,5	3,90	6	379	262	2600	370	4–5	14,1	30,0	8,2	8,7	9,7	1·10 ⁻⁴
PLASMAPURE AD-998	≥99,8	3,92	6	390	272	2650	380	4–5	14,1	31,0	8,2	8,7	9,8	<1·10 ⁻⁴
PLASMAPURE -UC ALUMINA ^{*8}	≥99,9	3,92	3	400	283	2700	386	4–5	14,5	33,0	8,2	8,7	9,8	<1·10 ⁻⁴
ZTA	ZTA	4,01	2	450	290	2900	360	5–6	14,4	27,0	8,3	9,0	10,6	5·10 ⁻⁴
AZ-67 ^{*9}	ZTA	4,40	–	1000	–	–	340	7	16,0	20,0	9,0	–	–	–
AZ-93 ^{*9}	ZTA	4,80	–	1200	–	–	295	7	16,0	12,0	8,5	–	–	–

*1 Трехточечный изгиб.

*2 Измерен методом акустического резонанса.

*3 Измерена на образцах с односторонним надрезом (метод SEVNB).

*4 При нагрузке 1 кг.

*5 При 25–1000 °С.

*6 При толщине 6,35 мм для переменного тока.

*7 При 1 МГц.

*8 ρ > 10¹⁵ Ом·см, ρ > 10¹⁴ Ом·см для всех остальных марок (кроме AZ-67 и AZ-93).

*9 Значения водопоглощения W и ρ не указаны, для всех остальных марок W = 0 %.

Таблица 8. Алюмооксидная и корундоциркониевая керамика Morgan Advanced Materials [32] (для всех марок W = 0 %)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	d, мкм	σ _f ^{*1} , МПа	σ _c , МПа	E, ГПа	K _{ic} , МПа·м ^{0,5}	HV ^{*2} , ГПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*3} , ppm/K	ρ ^{*4} , Ом·см	E _{br} , кВ/мм	ε _r ^{*5}	tgδ ^{*5}
Hilox 882	84,0	3,50	2,5	270	–	243	4,0	–	15,0	8,6	>10 ¹⁴	28,0	8,8	1,8·10 ⁻³
Hilox 961	96,0	3,89	3,5	325	–	358	4,5	–	20,7	9,0	>10 ¹⁴	28,0	8,8	1,8·10 ⁻³
Sintox FA Ballistic	96,0	3,74	4,0	350	2000	320	4,6 ^{*6}	12,5	–	–	–	–	9,9	1,5·10 ⁻³
Sintox CL	98,6	3,89	4,0	410	2000	380	3,5 ^{*6}	17,0	25,0	8,0	–	–	9,8	3,0·10 ⁻⁴
Deranox 970	97,0	3,74	14,0	280	2000	330	3,5	12,8	24,0	8,1	>10 ¹⁵	30,6	9,2	4,1·10 ⁻⁴
Deranox 975	97,5	3,80	4,0	350	2500	340	3,6	15,0	24,0	8,1	>10 ¹⁶	20,0	9,1	1,0·10 ⁻³
Deranox 995	99,5	3,89	10,0	330	2500	370	–	14,3	30,8	7,8	3·10 ¹⁵	–	9,6	1,9·10 ⁻⁴
Deranox 999	99,9	3,95	2,5	500	2500	400	–	18,5	30,0	8,9	>10 ¹⁵	–	9,5	4,3·10 ⁻⁴
Vitox AMC	ZTA ^{*7}	4,26	0,67/0,16	700 ^{*8} , 400 ^{*9}	–	370	4,5 ^{*6} , 5,7 ^{*10}	17,0	–	–	–	–	9,97	9,1·10 ⁻⁴
													9,88	1,1·10 ⁻³
													10,1	8,0·10 ⁻⁴
													10,0	1,0·10 ⁻³

*1 Трехточечный изгиб для всех марок, кроме Vitox AMC.

*2 Для Deranox 999 и Vitox AMC при нагрузке 1 кг, для остальных марок — при нагрузке 0,5 кг.

*3 При 20–1000, 20–800 или 0–800 °С.

*4 Для Hilox 882 и Hilox 961 измерено при 100 °С.

*5 Первое значение — при 1 МГц, второе — при 10 ГГц.

*6 Измерена для образцов с односторонним надрезом (метод SEVNB).

*7 Состоит из Al₂O₃ чистотой 99,9 % и PSZ (3 % мол. Y₂O₃).

*8 Четырехточечный изгиб.

*9 Испытания двухосевым методом.

*10 Метод индентирования.

Таблица 9. Корундовая и корундоциркониевая керамика *CeramTec* [33–36] (для всех марок $W = 0 \%$)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	d, мкм	σ _f , МПа	σ _t , МПа	σ _c , МПа	E, ГПа	K _{IC} ^{*1} , МПа·м ^{0,5}	HV ^{*2} , ГПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*3} , ppm/К	ρ, Ом·см	E _{br} ^{*4} , кВ/мм	ε _r ^{*5}	tgδ ^{*6}
AT 79	99,2	3,95	–	470	–	4000	390	4,0	20,7	30	–	5·10 ¹⁴	18,0	9,0	5·10 ^{–3}
V679	99,7	3,90	–	300	–	2500	390	5,4	17,2	30	8,5	1·10 ¹⁴	30,0	9,0	1·10 ^{–3}
RK87	99,8	3,96	–	630	–	4000	406	4,3	19,6	30	8,5	5·10 ¹⁴	19,0	9,0	5·10 ^{–3}
433	99,9	4,00	–	414	240	2700	400	4,2	19,6	37	8,2	1·10 ¹⁴	–	10,0	–
Rubalit 708S	96,0	3,78	3-5	400 ^{*7}	–	–	340	–	–	24	8,0	1·10 ¹³	15,0	9,8	3·10 ^{–4}
				500 ^{*8}											2·10 ^{–4}
Rubalit 710	99,6	3,90	2	400 ^{*7}	–	–	350	–	–	28	8,5	1·10 ¹³	10,0	10,1	–
977	ZTA	4,07	2-3	470	–	–	–	4,4	15,2	–	–	–	–	–	–
965	ZTA	4,20	–	550	450	3590	344	7,2	14,2	21	8,0	–	–	–	–
950	ZTA	4,40	–	680	410	2890	289	6,0	14,7	15	8,3	–	–	–	–
DC25	ZTA ^{*9}	4,37	0,54	1390 ^{*7}	–	4700	357	6,4	17,3	17	–	2·10 ¹³	16,5	–	–
BIOLOX delta	ZTA ^{*10}	–	0,87/0,45	–	–	–	361	5,7	17,7	–	–	–	–	–	–

^{*1} Измерена для образцов с односторонним надрезом (метод SEVNB), для марок 977 и 965 метод измерения не указан.

^{*2} При 1 кг для марок V679, RK87, DC25 и BIOLOX delta, при 0,5 кг для марок 433, 977 и 965.

^{*3} При 20–1000 °C.

^{*4} При толщине 1 мм для марок Rubalit 708S и Rubalit 710, для остальных марок толщина не указана.

^{*5} При 1 МГц.

^{*6} При 1 МГц для марок Rubalit 708S и Rubalit 710, при 9 ГГц для марок V679 и RK87.

^{*7} Четырехточечный изгиб.

^{*8} Испытания методом двух коаксиальных колец для образцов-подложек.

^{*9} Состав, мас. %: 74 Al₂O₃, 0,30 Cr₂O₃, 24 ZrO₂, 0,60 Y₂O₃.

^{*10} Состав, об. %: 80 Al₂O₃, 17 ZrO₂ (2 мас. % HfO₂), 3 SrZrO₃. Содержит YCrO₃ (в пересчете на оксид хрома 0,33 мас. % Cr₂O₃).

Таблица 10. Аллюмооксидная керамика и сапфир *Kyocera* [37, 38] (для всех марок $W = 0 \%$)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	σ _f ^{*1} , МПа	σ _c , МПа	E ^{*2} , ГПа	K _{IC} ^{*3} , МПа·м ^{0,5}	HV ^{*4} , ГПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*5} , ppm/К	E _{br} , кВ/мм	ε _r ^{*6}	tgδ ^{*6}
A-445 ^{*7}	90,0	3,80	320	–	320	–	12,7	12	8,1	12	9,8	2·10 ^{–3}
A-471	92,0	3,60	390	–	280	–	11,8	16	7,9	16	8,9	6·10 ^{–4}
A-484	92,0	3,60	370	–	280	–	12,3	17	7,7	14	8,9	9·10 ^{–4}
A-476	96,0	3,70	350	–	320	–	13,7	24	8,0	15	9,4	4·10 ^{–4}
A-479	99,0	3,80	310	2160	360	3–4	15,2	29	8,0	15	9,9	2·10 ^{–4}
A-479M	99,5	3,90	370	–	370	–	15,7	32	8,0	15	9,9	1·10 ^{–4}
A-479G												
A-480S	99,7	3,90	380	–	380	–	17,2	32	8,0	15	9,9	1·10 ^{–4}
A-601D	99,9	3,90	400	–	380	5–6	17,5	34	8,0	15	9,9	1·10 ^{–4}
A-601L												
Сапфир	99,99	3,97	690	2940	470	–	22,5	41	7,7 ^{*8} 7,0 ^{*9}	48	11,5 ^{*8} 9,3 ^{*9}	>1·10 ^{–4}

^{*1} Трехточечный изгиб.

^{*2} Измерено методом импульсной ультразвуковой эхолокации.

^{*3} Измерено на образцах с предварительно нанесенной с одной стороны трещиной (SEPB).

^{*4} При нагрузке 0,5 кг.

^{*5} При 40–800 °C.

^{*6} При 1 МГц.

^{*7} ρ = 10¹¹ Ом·см, для всех остальных марок ρ > 10¹⁴ Ом·см.

^{*8} Лс.

^{*9} ||с.

Таблица 11. Аллюмооксидная и корундоциркониевая керамика *Dynamic Ceramic Inc.* [39] (для всех марок ρ > 10¹⁴ Ом·см)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	σ _f , МПа	σ _c , МПа	E, ГПа	K _{IC} , МПа·м ^{0,5}	HV [*] , ГПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР, ppm/К	T _{max} , °C
Dynalox 96	96,0	3,67	360	2100	275	3,5	15,6	25	7,8	1700
Dynalox 100	99,7	3,89	330	2100	330	4,0	15,7	29	8,4	1800
Dynalox HP	99,9	3,92	350	2500	350	4,5	16,6	28	8,5	1800
Dynalox Z	ZTA	4,60	900	2500	330	7,3	16,1	17	8,0	1500

* При нагрузке 0,3 кг.

которой измеряли диэлектрические потери, и т. п. Прочностные свойства могут сильно зависеть от метода измерения. Так, для ZTA марки Vitox АМС производитель (*Morgan Advanced Materials*) указывает σ_f 700 МПа для четырехточечного изгиба и 400 МПа для двухосевого, тогда как для всей

остальной аллюмооксидной керамики дает значения σ_f при трехточечном изгибе (см. табл. 8). Кроме того, большинство производителей снабжает свои технические спецификации примечаниями типа «Предназначено для иллюстрации типичных свойств. Значения свойств варьируют-

Таблица 12. Корундовая керамика высокой чистоты и корундоциркониевая керамика *Superior Technical Ceramics* [40–42] (для всех марок $\rho > 10^{14}$ Ом·см, $W = 0$ %)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ , г/см ³	d , мкм	σ_f^{*1} , МПа	σ_t , МПа	σ_c , МПа	E^{*2} , ГПа	K_{Ic}^{*3} , МПа·м ^{0,5}	HV^{*4} , ГПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*5} , ppm/К	E_{br}^{*6} , кВ/мм	ϵ_r^{*7}	$tg\delta^{*7}$	T_{max} , °C
AL 9980	99,80	3,91	6	379	–	2240	379	4–5	15,0	30	8,1	11,4	9,8	$<1 \cdot 10^{-4}$	1675
AL 9996	99,96	3,93	1	421	–	2413	393	5–6	19,6	35	8,2	15,7	9,9	$<1 \cdot 10^{-4}$	1700
ZTA-02	ZTA ^{*8}	3,96	<2	448	259	2413	358	5	14,0	27	8,3	9,1	10,5	$3 \cdot 10^{-4}$	1500
ZTA-14	ZTA ^{*9}	4,17	6	586	344	2758	338	6	14,5	24	7,1	9,8	12,5	$6 \cdot 10^{-4}$	1500
ZTA-20	ZTA ^{*10}	4,30	3	621	350	2758	338	6	14,4	24	7,1	9,8	12,5	$6 \cdot 10^{-4}$	1500

^{*1} Трехточечный изгиб.
^{*2} Измерено методом акустического резонанса.
^{*3} Измерено для образцов с односторонним надрезом (метод SEVNB).
^{*4} При нагрузке 0,5 кг.
^{*5} При 25–600 °C.
^{*6} При толщине 3,2 мм.
^{*7} При 1 МГц.
^{*8} Содержит 2 об. % ZrO₂.
^{*9} Содержит 14 об. % ZrO₂.
^{*10} Содержит 20 об. % ZrO₂.

Таблица 13. Корундовая керамика *Ortech* [43] (для всех марок $W = 0$ %)

Al ₂ O ₃ , мас. %	γ , г/см ³	d , мкм	σ_f , МПа	σ_t , МПа	σ_c , МПа	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	H , ГПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*1} , ppm/К	E_{br}^{*2} , кВ/мм	ϵ_r^{*3}	$tg\delta^{*3}$	T_{max} , °C
96,0	3,72	6	358	221	2068	303	4–5	11,5	24,7	8,2	8,3	9,0	$2 \cdot 10^{-4}$	1700
99,5	3,90	6	379	262	2600	370	4–5	14,1	30,0	8,2	8,7	9,7	$1 \cdot 10^{-4}$	1750
99,8	3,92	6	375	248	2500	370	4–5	14,1	30,0	8,2	8,7	9,8	$<1 \cdot 10^{-4}$	1750

^{*1} При 25–1000 °C.
^{*2} При толщине 6,35 мм для переменного тока.
^{*3} При 1 МГц.

Таблица 14. Корундовая керамика *Materion* [44] (для всех марок $\rho > 10^{15}$ Ом·см, $W = 0$ %)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ , г/см ³	d , мкм	σ_f , МПа	σ_t , МПа	σ_c , МПа	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР ^{*1} , ppm/К	E_{br}^{*2} , кВ/мм	ϵ_r^{*3}	$tg\delta^{*3}$
Durox 98	97,6	3,83	2	380	150	2400	350	4	27	7,5	8,7	9,0	$1 \cdot 10^{-4}$
Durox AL	99,8	3,94	2	380	280	2400	360	4	30	8,0	8,7	9,7	$1 \cdot 10^{-4}$
Durox UHP	99,9	3,95	1	380	280	2400	375	4	35	8,0	8,7	9,8	$1 \cdot 10^{-4}$

^{*1} При 25–1000 °C.
^{*2} При толщине 6,35 мм для переменного тока.
^{*3} При 1 МГц.

ся в зависимости от способа изготовления, размера и формы изделия. Данные, содержащиеся в настоящем документе, не должны толковаться как абсолютные и не представляют собой гарантии, за которые производитель принимает на себя юридическую ответственность». Химические свойства — скорость травления в растворах HNO₃, H₂SO₄, NaOH — указаны в спецификациях только фирмой *Kyocera* (в табл. 10 не включены). Материалы состава ZrO₂–Al₂O₃, в которых доминирующим компонентом является ZrO₂, здесь не рассмотрены.

Сравнение характеристик выпускаемых в настоящее время продуктов (см. табл. 7–14) с корундовой керамикой, выпускавшейся 20 лет назад [30], показывает, что каких-то заметных изменений в свойствах продукции этого сектора не произошло. В основном это связано с достижением предельных характеристик по плотности, механическим, тепловым и диэлектрическим свойствам или с близостью к таковым. В части применения новых добавок для легирования корунда при спекании также трудно ожи-

дать каких-то прорывов, поскольку за истекшие десятилетия в исследовательских работах перепробовано множество всевозможных одно-, двух-, трех- и многокомпонентных добавок такого назначения [48].

Как следует из табл. 7–14, тонкая техническая корундовая керамика имеет вариации по характеристикам, если сравнивать марки одного или разных изготовителей с близким содержанием Al₂O₃ (основного вещества). О причинах этого трудно судить, не имея информации о детальном составе и способе изготовления продуктов. В целом продукция ведущих западных производителей примерно соответствует одному уровню. В качестве реперных показателей при сравнении различной керамики можно использовать свойства монокристаллического Al₂O₃–сапфира. Наиболее надежные сведения по сапфиру из справочника [49] следующие: $\gamma = 3,97 \div 3,99$ г/см³, $\sigma_f = 450 \div 895$ МПа, $\sigma_t = 275 \div 400$ МПа, $\sigma_c = 2000$ МПа, $E = 322 \div 494$ ГПа, $K_{Ic} = 2,3 \div 5,8$ МПа·м^{0,5} (в зависимости от состояния и дополнительной обработки поверхности, способа выращивания

кристалла), $H = 19,40 \div 23,15$ ГПа, $\lambda = 30,3 \div 46,1$ Вт/(м·К), ТКЛР = $5,0 \div 6,6$ ppm/K, $\rho = 5 \cdot 10^{18} \div 2 \cdot 10^{19}$ Ом·см, $\epsilon_r = 9,3 \div 11,5$ (при 1 кГц – 1 ГГц), $\text{tg}\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ (при 1 кГц – 1 ГГц), $\text{tg}\delta = 3,0 \cdot 10^{-5} \div 8,6 \cdot 10^{-5}$ (при 10 ГГц). Здесь интервал значений соответствует различным ориентациям кристалла или данным разных первоисточников. Сапфир превосходит корундовую керамику по электроизоляционным свойствам (ρ , E_{br}). Что касается других свойств, то корундовая керамика высокой чистоты сопоставима с сапфиром или приближается к нему по многим характеристикам (σ_c , E , K_{Ic} , H , λ и др.). В табл. 7–14 отсутствует корундовая керамика с максимальным σ_f , составляющим 700–750 МПа, которая может быть получена методами горячего прессования или в газостате из высокодисперсных порошков [50]. Очевидно, вследствие сложности технологии и высокой цены такая керамика массово не выпускается. Наивысшее значение σ_f , которое удалось найти среди спецификаций производителей корундовой керамики (исключая композиты и инструментальную керамику), составляет 660 МПа для керамических подложек *Japan Fine Ceramics* из Al_2O_3 чистой 99,9 % ($E = 390$ ГПа, $\lambda = 33$ Вт/(м·К), $\rho = 10^{15}$ Ом·см, шероховатость Ra 0,03 мкм). Выдающиеся значения σ_f 700 и 750 МПа заявлены для алюмооксидной инструментальной керамики марок HC1 и HW2 компании NTK (табл. 15). Следует отметить, что, судя по плотности, по крайней мере, керамика HW2 ($\gamma = 4,1$ г/см³) содержит заметное количество добавки.

Наблюдаемый прогресс можно связать с развитием производства композитной, в частности корундоциркониевой, керамики. Так, в 1998 г., по данным [30], σ_f коммерчески доступного ZTA составлял 450–750 МПа. Из табл. 7, 9 и 11 видно, что появились марки ZTA с σ_f 900–1400 МПа. О текущих трендах свидетельствует появление статьи [36], авторами которой являются сотрудники фирмы *CeramTec*. Эта статья представляет собой отчет об исследовании микроструктуры и механических свойств ZTA марки BIOLOX delta медицинского назначения. Приводится статистика данных по размеру кристаллитов (зерен), плотности, трещиностойкости, твердости, модулю Юнга; описаны состав и способ изготовления образцов, которые соответствуют применяемой промышленной технологии.

Композиты с Al_2O_3 используются в основном для изготовления режущих керамических пластин (для токарной, фрезерной обработки). В этом классе инструментальной керамики известны оксид-оксидные и оксид-карбидные композиты ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$), а также оксид алюминия, армированный усами карбида кремния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}_{(w)}$ [51, 52]. Следует отметить, что из указанных в [53] производителей инструментальной керамики более не существуют *Feldmühle*, *Hertel* (приобретен фирмой *Kennametal*), *Valenite* (приобретен фирмой *Sandvik*), *Dias*. В адресованной потребителю информации обычно можно найти только указания, к какому классу относится та или иная марка без дальнейшей детализации (см. [54–56]). В табл. 15 можно ознакомиться с более представительными данными из каталога NTK по алюмооксидной и смешанной (композитной) керамике для режущего инструмента. Видно, что прочность композитов марок HC и WA существенно выше, чем у другой технической керамики (см. табл. 7–14). В 1990-е годы были получены композиты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}_{(w)}$ с $\sigma_f \sim 700$ МПа и с K_{Ic} до 8 МПа·м^{0,5} [52]. Как видно из табл. 15, в настоящее время σ_f композитов WA1 и WA5 с наполнителем из усов карбида кремния и алюмооксидной матрицей достигает 1200 МПа. Известны и другие композиты, например *Ceralloy 7712 (Ceradyne)* состава $\text{Al}_2\text{O}_3 - 60\%$ SiC ($\gamma = 3,36$ г/см³, $\sigma_f = 530$ МПа) [33], который применялся как бронекерамика.

Сравнивая уровни промышленного производства и исследований, следует отметить, что в исследовательских работах получен ZTA с прочностными характеристиками выше, чем у продуктов, представленных в табл. 7–14. Уже в пионерских работах (Claussen и др., 1976–1977 гг.) была достигнута K_{Ic} 10 МПа·м^{0,5} при введении в Al_2O_3 субмикронных или микронных частиц ZrO_2 [57]. При этом были продемонстрированы сильная зависимость с экстремумом значения K_{Ic} от объемной доли ZrO_2 в ZTA, быстрое снижение прочности после превышения критической объемной доли ZrO_2 , соответствующей этому экстремуму, а также зависимость K_{Ic} от размера частиц ZrO_2 (возможность увеличения трещиностойкости при уменьшении этого размера). В работе [58] из синтезированных авторами нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ путем горячего изоста-

Таблица 15. Инструментальная керамика NTK [51]

Марка	Состав	γ , г/см ³	σ_f^* , МПа	E , ГПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР, ppm/K
HC1	Al_2O_3	4,0	700	400	17	7,8
HW2	Al_2O_3	4,1	750	390	19	7,8
HC2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$	4,3	800	420	21	7,9
HC4	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$	4,6	1000	420	25	7,8
HC7	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$	4,6	1100	420	23	7,9
HC6	$\text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$	4,7	800	450	29	7,6
WA1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_{(w)}$	3,7	1200	400	35	7,6
WA5	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_{(w)}$	3,8	1200	400	35	7,7

* Трехточечный изгиб (разъяснение в ответ на запрос в компанию).

тического прессования при 1200 °С был получен наноструктурированный ZTA, содержащий 10 об. % ZrO_2 (тетрагональный и моноклинный) зернистостью $d < 100$ нм, с $K_{Ic} = 8,4$ МПа·м^{0,5}, $HV = 4,4$ ГПа (при нагрузке 20 кг). Керамика в системе Al_2O_3 – ZrO_2 , близкая к эвтектическому составу и содержащая 30 % частично стабилизированного ZrO_2 , изготовленная методом гетерофазного осаждения из растворов солей с последующим горячим прессованием, имела σ_f 1200–1500 МПа и $K_{Ic} \sim 15$ МПа·м^{0,5} [50]. Как видно из табл. 7–14, такие характеристики не реализованы для коммерчески доступного ZTA.

Размер зерен d является важнейшей структурной характеристикой керамики, которая во многом определяет ее физические свойства. В частности, уменьшение зерна способствует повышению σ_f и σ_t , K_{Ic} . Следует отметить, что для коммерчески доступной алюмооксидной керамики субмикронная зернистость является редкостью. Такими примерами может служить корундоциркониевая керамика марок Vitox AMC (*Morgan Advanced Materials*), d Al_2O_3 которой составляет 0,67 мкм, а d PSZ — 0,16 мкм (см. табл. 8); BIOLOX delta (*CeramTec*) с d Al_2O_3 0,87 мкм и PSZ 0,45 мкм (см. табл. 9), DC 25 (*CeramTec*) со средним d 0,54 мкм (см. табл. 9). У остальной алюмооксидной керамики, для которой в табл. 7–14 представлены значения d , размер зерен составляет от 1 мкм и выше. Керамику с меньшим размером зерен можно в принципе изготовить, используя в качестве сырья нанопорошки. Однако кроме полезных характеристик, таких как предельно малый размер первичных частиц, пониженная температура спекания, высокая реакционная способность и др., нанопорошки имеют ряд свойств, ограничивающих их применение. А именно, они склонны к агрегированию, сорбции примесей, плохо компактируются, неудобны в обращении из-за пыления, имеют более высокую стоимость по сравнению с микропорошками. Проблемы уплотнения при спекании, связанные с неоднородностью упаковки частиц в порошковых компактах, и способы их решения рассмотрены в статьях [59, 60]. Отсутствие на рынке корундовой керамики субмикронной зернистости трудно объяснить только технологическими трудностями, поскольку способы ее изготовления разработаны и сырье — нанопорошки оксида алюминия — имеются в продаже. Так, Фраунгоферовский институт керамических технологий и систем (Германия) предлагает для внедрения в производство, в частности, высокопрочную корундовую керамику субмикронной структуры, прозрачную и непрозрачную, со следующими параметрами: $\gamma = 3,9 \div 3,98$ г/см³, $d \geq 0,2$ мкм, $R_a = 1 \div 2$ нм (после полировки), $\sigma_f = 600 \div 900$ МПа (при свободном спекании), $E = 380 \div 395$ ГПа, $K_{Ic} = 3,5 \div 4,0$ МПа·м^{0,5}, $HV = 19,6 \div 23,5$ ГПа (при нагрузке 10 кг), $\lambda = 25$ Вт/(м·К)

— для различного применения (режущий инструмент, спеченные абразивы, броня, костные имплантаты, резьбовой крепеж, уплотнения, подложки) при широком выборе используемых методов (свободное спекание, холодное изостатическое прессование, фильтрация под давлением, литье геля) [61]. Очевидно, отсутствие промышленного выпуска такой керамики обусловлено в основном причинами экономическими, юридическими и т. п.

На практике спекание нанопорошков с получением керамики ультратонкой микроструктуры (субмикронной зернистости) осуществлялось в исследовательских работах прежде всего методами горячего прессования, электроискрового спекания (spark plasma sintering, electric current sintering). Показано, что плотная керамика субмикронной зернистости может быть получена, не прибегая к таким аппаратурно-сложным методам, путем обычного свободного спекания (без приложения давления) за счет подбора неординарного температурного режима спекания [62]. Таким способом была получена, например, корундовая керамика со средним d 0,52–0,72 мкм при относительной плотности 91,0–96,6 %. При дополнительном введении ZrO_2 в количестве 5 об. % была получена корундоциркониевая керамика со средним d 0,41–0,55 мкм при относительной плотности 99,0–99,7 %. В качестве исходного материала использовали нанопорошки Al_2O_3 и ZrO_2 (средний размер первичных частиц $Al_2O_3 \sim 120$ нм).

Традиционная технология изготовления керамики, в том числе алюмооксидной, подразумевает измельчение Al_2O_3 до мелкодисперсного состояния (как стадию изготовления сырья), а также возможный помол с добавками и временной связкой для гомогенизации порошковых смесей. Предельно достижимая при промышленном измельчении дисперсность соответствует d 0,3–0,5 мкм и удельной поверхности около 6 м²/г [53]. В табл. 16 приведены типичные промышленно выпускаемые глиноземы тонкого помола. У марок AC16RG, AC-13-325 и AC-300-325SG наблюдаются более высокие удельная поверхность и размер частиц, что соответствует шероховатым частицам, состоящим из агрегированных кристаллов. С применением специальных мер по стабилизации наночастиц механохимической обработкой получены нанопорошки α - Al_2O_3 с d около 0,02 мкм [64].

Обычная технология помола – спекание может быть модифицирована с применением мокрых химических методов, когда либо исходные порошки для спекания получают каким-либо жидкофазным методом, либо готовые продукты изготавливают удалением растворителя из реакционного объема с последующим отжигом, не выделяя синтез порошка в отдельную стадию

Таблица 16. Наиболее мелкодисперсные глиноземы производства *AluChem* [63]

Марка	Состав, мас. %				Удельная поверхность, м ² /г	Медианный размер частиц, мкм	Размер кристаллов, мкм
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O			
AC2800 ^{*1}	99,8	0,05	0,02	0,3	8	0,5	-
AC16RG ^{*1}	≥99,3	0,03	0,02	<0,1	13-16	1-3	-
AC-13-325 ^{*2}	99,2	0,02	0,02	0,2	10-14	3	<1
AC-300-325SG ^{*3}	99,4	0,02	0,01	0,2	9-13	2	<1

^{*1}Активный (для спекания).
^{*2} Кальцинированный молотый.
^{*3} Абразивный (для полировки).

[65]. Основным среди таких методов является золь-гель метод. Он давно нашел промышленное применение для производства алюмооксидных абразивов. Соответствующие продукты выпускаются фирмами 3М и Norton с 1988 г. под торговыми марками Cubitron и SG. Так, доступны порошки Cubitron 321 зернистостью F16 – F220 (*d* от ~60 мкм до ~1,4 мм), состоящие из алюмомагнезиальной шпинели, алюмината редкоземельного металла и базового α-Al₂O₃ [66]. Особенностью этих материалов является субмикронный размер кристаллитов (< 1 мкм) в отличие от обычного электрокорунда, частицы которого состоят из кристаллитов размерами 5–20 мкм [67]. Золь-гель метод может быть хорошо адаптирован для получения не только дисперсных, но и волоконистых материалов, пленок, покрытий и пористой керамики. Достоинствами золь-гель метода являются снижение температуры обжига, примерно одинаковые размеры и близкая к сферической форма частиц в геле, что обеспечивает получение однородной мелкозернистой керамики; кроме того, имеется возможность равномерно смешивать различные компоненты в золе [53]. Известно, что золь-гель методом можно получать керамические матрицы армированных волокнами композитов, хотя при этом может требоваться неоднократное повторение цикла заполнения гелем – отжиг [68]. Однако изготовление непосредственно монолитных керамических изделий золь-гель методом затруднительно. Причинами этому являются очень большая усадка¹⁰, необходимость утилизации значительного количества отходов (жидких или газобразных), особенно в случае неводного растворителя, удорожание продукта из-за заметной стоимости исходных реагентов. Другие известные методы синтеза ультрадисперсных порошков как прекурсоров и активационного воздействия при спекании оксидной керамики включают химическое осаждение и соосаждение из растворов, пиролиз растворов, гидротермальные реакции, синтез сжиганием, реакционное спекание с введением металлических порошков [53, 69].

Для материалов на основе Al₂O₃ хорошо подходят методы изготовления, использующие

¹⁰ В случае полимерного геля итоговая объемная усадка может составлять 95 % [65].

окисление металлического алюминия газобразным кислородом (Al + O₂ → Al₂O₃), такие, как направленное окисление металла (directed metal oxidation) и реакционное связывание (reaction bonding) [65]. Метод направленного окисления металла был разработан компанией *Lanxide Corp.*¹¹ для получения пористых и плотных материалов, в том числе композитов. Суть процесса сводится к окислению расплава металла (алюминиевого сплава) газом (кислородом воздуха). Если алюминиевый сплав содержит несколько процентов Mg, то в ходе окисления при 900–1350 °С на поверхности расплава не образуется защитная пленка оксида. Продукт представляет собой кермет из Al₂O₃ (непрерывная фаза) и Al (непрореагировавший остаток, обычно 5–30 об. %). Композиты более сложного состава с матрицей Al₂O₃–Al могут быть получены путем дополнительного введения в заготовку частиц или волокон наполнителя (например, SiC). Как следует из механизма процесса, он, вообще говоря, не относится к керамическим технологиям.

Реакционно-связанный Al₂O₃ получают окислением порошковых смесей, содержащих значительное количество алюминия (30–65 об. %). Смесь Al (размер частиц ~20 мкм), α-Al₂O₃ (0,5–1 мкм) и ZrO₂ (~0,5 мкм) после помола компактируют в заготовку пористостью 30–40 %. Термообработка в окислительной атмосфере (обычно воздух) ниже 900 °С приводит к превращению Al в нанокристаллический γ-Al₂O₃, который претерпевает фазовый переход в α-Al₂O₃ при нагреве примерно до 1100 °С. Увеличение объема¹² на 28 % при переходе Al → α-Al₂O₃ частично компенсирует усадку при спекании, так что в итоге может быть получена плотная керамика состава Al₂O₃–ZrO₂ (например, ZTA с 20 об. % ZrO₂).

Азотированием нанопорошков TiO₂–Al₂O₃, синтезированных методом соосаждения из раствора, получены композиты из наночастиц TiN (~60 нм) в матрице Al₂O₃ [70]. Ряд продуктов может быть получен реакционным спеканием с использованием химических реакций твердое – твердое.

¹¹ *Lanxide Corp.* перестала существовать в 1999 г., обанкротившись.

¹² В расчете на 1 моль исходного Al при 25 °С.

Так, кермет $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ni}$ относительной плотностью 96–98 % был получен реакционным спеканием при 1600–1700 °С смеси порошков алюминия и оксида никеля: $2\text{Al} + 3\text{NiO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$ [65].

Подобные композиты из наночастиц металлов в оксидной матрице имеют структуру, инверсную относительно широко известного случая дисперсионного упрочнения металлов наночастицами оксидов. В статье [71] композиты с 0–20 об. % Ni в матрице Al_2O_3 были получены горячим прессованием при 1450 °С порошковых смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ni}$, в которых металлический никель был синтезирован путем восстановления NiO газообразным водородом при 700 °С, а порошок NiO, в свою очередь, был получен отжигом на воздухе спиртового раствора нитрата никеля. При объемной доле никеля в композите 5 % материал имел максимальный σ_f (трехточечный изгиб) около 1100 МПа, тогда как у спеченного Al_2O_3 без никеля было измерено $\sigma_f = 700$ МПа. У композита с 5 об. % Ni средний размер включений Ni составил около 100 нм, а зерен корундовой матрицы — 0,64 мкм. Примечательно, что при этом трещиностойкость в отличие от прочности не увеличилась. Для нанострук-

турированных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--W}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo}$, полученных японскими авторами, наблюдалось также значительное увеличение только прочности (с вольфрамом) либо и прочности, и трещиностойкости (с молибденом).

Из представленных примеров видно, что новые перспективные керамические материалы могут быть получены (освоены в производстве) с использованием самых разнообразных химических реакций. Композиты с керамической матрицей, в том числе алюмооксидной, армированные коммерчески доступными волокнами и усами (SiC , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$), их технологии изготовления и свойства рассмотрены в монографии [46]. Некоторые новые композиционные материалы на основе Al_2O_3 по результатам исследовательских работ (например, Al_2O_3 , армированный углеродными нанотрубками) рассмотрены в обзоре [72] в связи с вопросами разработки бронекерамики.

(Продолжение следует)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.8003.2017/8.9.

Библиографический список

29. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 , промышленное производство дисперсного Al_2O_3 / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 16–23.
30. **Hussey, R. H.** Advanced technical ceramics directory and databook / R. H. Hussey, J. Wilson. — L. : Chapman and Hall, 1998. — 506 p.
31. CoorsTec. Advanced alumina / [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://www.coolstek.com/resource-library/library/8510-1023_alumina.pdf.
32. Morgan Technical Ceramics. Alumina Ceramics (Al_2O_3) / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/materials/alumina/>.
33. MatWeb / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.matweb.com/>.
34. CeramTec. Ceramic materials / [Электронный ресурс]. Режим доступа : https://www.ceramtec.com/files/ma_materials_data_en_de.pdf.
35. CeramTec. ZTA alumina zirconia platelet composite // [Электронный ресурс]. Режим доступа : https://www.ceramtec.it/files/ma_zta-alumina-zirconia-platelet-composite.pdf.
36. **Kuntz, M.** The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina / M. Kuntz, R. Krüger // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 2011–2020.
37. Kyocera. Characteristics of Kyocera fine ceramics / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/material.pdf>.
38. Kyocera. Single crystal sapphire // [Электронный ресурс]. Режим доступа : https://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/s_c_sapphire.pdf.

39. Dynamic Ceramic. Material Properties / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.dynacer.com/data-sheets/alumina>.
40. Superior Technical ceramics. Materials property chart // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.ceramics.net/sites/default/files/files/STCPropertyChart-LetterSize-Printable-Color-FA.pdf>.
41. Superior Technical Ceramics. High purity alumina ceramics / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.ceramics.net/sites/default/files/purealumina-whitepaper-fa.pdf>.
42. Superior Technical Ceramics. Zirconia-toughened alumina / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.ceramics.net/sites/default/files/zta-whitepaper-fa.pdf>.
43. Ortech Advanced Ceramics. Alumina oxide ceramics Al_2O_3 / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.ortechceramics.com/creamic-materials/alumina-ceramics/>.
44. Materion. Durox alumina ceramics // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://materion.com/products/technical-ceramics/durox-alumina-ceramic>.
45. 3M™ Nextel™ ceramic fibers and textiles. Technical reference guide / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://multimedia.3m.com/mws/media/13270550/3m-nextel-technical-reference-guide.pdf>.
46. Handbook of Ceramic Composites ; ed. by N. P. Bansal. — Boston, Dordrecht, London : Kluwer Academic Publishers, 2005. — 558 p.
47. **Афанасов, И. М.** Высокотемпературные керамические волокна / И. М. Афанасов, Б. И. Лазорак. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. — 51 с. http://nano.msu.ru/files/master/1/materials/ht_ceramic_fibers.pdf.
48. **Лукин, Е. С.** Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров,

И. В. Додонова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 7. — С. 2–10.

Lukin, E. S. New ceramic materials based on aluminium oxide / E. S. Lukin, N. A. Makarov, I. V. Dodonova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 7/8. — P. 261–268. DOI: 10.1023/A:1012758727396].

49. **Dobrovinskaya, E. R.** Sapphire: material, manufacturing, applications / E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik. — Boston : Springer, 2009. — 480 p.

50. **Лукин, Е. С.** Современная оксидная керамика и области ее применения / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. — 2007. — № 1. — С. 3–13. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11909922>.

51. NTK Cutting Tools. General catalog. Vol. 4 / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.ntk-cuttingtools.com/en/products/ceramics/overview-ceramic>.

52. Ceramic cutting tools. Materials, development, and performance ; ed. by E. D. Whitney. — Park Ridge : Noyes Publications, 1994. — 357 p.

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

54. Sandvik Coromant. Ceramics for smart and productive machining of super alloys / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.sandvik.coromant.com/en-gb/downloads>.

55. CeramTec. Oxide Ceramics for Machining Applications / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.ceramtec.com/spk-cutting-materials/oxide-ceramics/>.

56. Greenleaf. Metalcutting tools and systems. Inserts — ceramic / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.greenleafcorporation.com/Greenleaf-Imperial.pdf>.

57. **Wang, J.** Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics / J. Wang, R. Stevens // J. Mater. Sci. — 1989. — Vol. 24, № 10. — P. 3421–3440.

58. **Bhaduri, S.** Auto ignition synthesis and consolidation of Al_2O_3 - ZrO_2 nano/nano composite powders / S. Bhaduri, S. B. Bhaduri, E. Zhou // J. Mater. Res. — 1998. — Vol. 13, № 1. — P. 156–165.

59. **Галахов, А. В.** Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 1. Particle packing inhomogeneity / A. V. Galakhov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 199–208.

60. **Галахов, А. В.** Структура порошкового компакта. Часть 2. Методы повышения однородности упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 34–45.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 2. Methods for increasing particle packing uniformity / A. V. Galakhov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 209–219.

61. Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS. Materials Synthesis and Development Group // [Электронный ресурс]. Режим доступа : https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/structural_ceramics/oxide_ceramics/materials_synthesis_development.html.

62. **Chinelatto, A. S. A.** Mechanisms of microstructure control in conventional sintering / A. S. A. Chinelatto, E. M. de Jesus Agnolon Pallone, A. M. de Souza [et al.] // Sintering of Ceramics — New Emerging Techniques ; ed. by A. Lakshmanan. — Rijeka : In Tech, 2012. — Ch. 18. — P. 401–422.

63. AluChem. Product Data Sheets / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://aluchem.com/data-sheets/>.

64. **Полубояров, В. А.** Получение ультрамикрорегерогенных частиц путем механической обработки / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, О. В. Андрюшкова // Неорганические материалы. — 2001. — Т. 37, № 5. — С. 592–595.

65. **Rahaman, M. N.** Ceramic Processing and Sintering / M. N. Rahman ; 2nd ed. — Boca Raton : CRC Press, 2003. — 875 p.

66. Thanakorn Inter Supply Co. Abrasive Raw Materials / [Электронный ресурс]. Режим доступа : www.thanakorn.co.th.

67. **Кремень, З. И.** Технология шлифования в машиностроении / З. И. Кремень, В. Г. Юрьев, А. Ф. Бабошкин. — СПб. : Политехника, 2007. — С. 12.

68. Composite Materials Handbook. — Vol. 5. Ceramic matrix composites / US Department of Defence ; MIL-HDBK-17-5. — 2002. — P. 56–61.

69. **Хабас, Т. А.** Нанопорошки металлов в технологии керамики / Т. А. Хабас. — Томск : Томский политех. ун-т, 2009. — 230 с.

70. **Guo, J.-K.** Advanced ceramic materials / J.-K. Guo, J. Li, H.-M. Kou // Modern Inorganic Synthetic Chemistry ; ed. by R. Xu, Y. Xu ; 2nd ed. — Amsterdam : Elsevier, 2017. — Ch. 17. — P. 463–492.

71. **Sekino, T.** Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties / T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda, K. Niihara // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 5. — P. 1139–1148.

72. **Гаршин, А. П.** Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения баллистической эффективности / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 53–67.

Garshin, A. P. Shock-resistant materials based on commercial grade ceramic: achievements and prospects for improving their ballistic efficiency / A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 207–219. ■

Получено 22.06.18
© А. М. Абызов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

[HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/](http://EUROMAT2019.FEMS.EU/)
1–5 сентября 2019 г.
Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
1987–2017
www.fems.org

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Рижский технический университет, Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 549.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ-TiC-c-BN-c-ZrO₂-МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Показано влияние различного соотношения кубического нитрида бора (c-BN) и кубического диоксида циркония (c-ZrO₂) в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 70 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂. Синтезированные порошки TiC, c-BN и спеченный при 1400 °С плазменно-искровым способом c-ZrO₂ характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз, а спеченные образцы с разным соотношением c-BN и c-ZrO₂ показывают интенсивное развитие муллита и TiC. Увеличение соотношения c-BN/c-ZrO₂ способствует активному приросту c-BN и менее интенсивному — c-ZrO₂ в интервале 1200–1600 °С, при 1500 °С вызывает формирование менее равномерно и плотно спекшейся кристаллической микроструктуры с большим количеством пор. Данный образец имеет меньшие значения физико-механических свойств, меньшую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С и меньшую трещиностойкость при 1500 °С.

Ключевые слова: муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂-материалы, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема совместимости спекания плазменно-искровым способом оксидного и безоксидного порошков требует к себе особого внимания [1, 2] из-за различия коэффициентов диффузии в спекаемых порошках [1–3] и особенно актуальна в случае фазовой трансформации, например, в нитриде бора с увеличением его содержания в спекаемых смесях порошков и ростом температуры при небольшой нагрузке прессования [1, 4]. Это приводит к неравномерному и неполному спеканию смесей порошков в продольном и/или поперечном направлении с формированием неравномерно спекшейся микроструктуры и развитием хрупкости на границах областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз и, как следствие, снижению трещиностойкости и уменьшению физико-механических свойств материалов [1–4].

Эффективным способом решения этой проблемы является использование добавок, содержащих редкоземельные металлы (например, Y₂O₃, Sm₂O₃, Dy₂O₃), интенсивно образующих

с оксидным и безоксидным порошками легкоплавкие эвтектики и твердые растворы в жидкой фазе благодаря малым катионным радиусам металлов в их составе [5, 6]. Формирующиеся легкоплавкие эвтектики способствуют развитию кристаллических фаз, стимулируют диффузию вещества через эвтектический расплав и увеличивают площадь контакта спекаемых частиц, что ведет к наиболее равномерному, полному спеканию смеси порошков [5–7]. Образующиеся твердые растворы уплотняют структуру, укрепляя ее на микро- и макроуровне на границах областей оксидно-безоксидных кристаллических фаз и контактов зерен соответственно. В результате развиваются упругие свойства, повышается трещиностойкость и увеличиваются физико-механические свойства материалов [7, 8]. С другой стороны, указанные добавки вызывают окисление безоксидного порошка с изменением состава и уменьшением содержания безоксидного компонента. Образующиеся частицы оксидного порошка иначе влияют на спекание смесей оксидного и безоксидного порошков, рост зерен безоксидного порошка и формирование различного состава стеклообразной фазы, повышающей хрупкость материала, с увеличением содержания добавки (оксидного компонента) с ростом температуры и нагрузки прессования [8, 9]. Как результат,



А. В. Хмелёв
E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com,
aleksejs.rtu1@inbox.lv

значительно снижаются физико-механические свойства материалов [8, 9].

С целью замены используемых добавок оксидных порошков и повышения физико-механических свойств материалов в смеси оксидного и безоксидного порошков добавляют ZrO_2 [10] и ZrB_2 [11], но данные компоненты в смесях порошков с ростом температуры вызывают неравномерное и неполное твердофазное спекание. Для снижения его влияния требуется подбор оптимального количества и соотношения данных добавок [10, 11].

Цель работы — изучение влияния различного соотношения c -BN и c - ZrO_2 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 70 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита- TiC - c -BN- c - ZrO_2 -образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси Al_2O_3 и SiO_2 , порошков TiC , c -BN и спеченного c - ZrO_2 , приготовления смесей оксидного и безоксидных порошков

Порошки Al_2O_3 и SiO_2 смешивали (см. таблицу) по методике, описанной в статье [12]. Порошки TiC и c -BN синтезировали в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием соответственно порошков TiO_2 (Aldrich, Бельгия, чистота 98,0 %) и C (Merck, Германия, чистота 97,5 %), B_2O_3 (Merck, Германия, чистота 97,5 %) и N (Aldrich, Бельгия, чистота 99,5 %) по реакциям $TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO_2$ и $2B_2O_3 + 3,5N_2 \rightarrow 4c$ -BN + $3NO_2$. Диоксид циркония c - ZrO_2 спекали плазменно-искровым методом в вакууме при нагрузке прессования 35 МПа в течение 2 мин при 1400 °C. Использовали исходные порошки ZrO_2 (Merck, Германия, чистота 97,5 %) и Y_2O_3 (Aldrich, Бельгия, чистота 99,5 %) в соотношении 17,58/1, соответствующем двухфазовой системе равновесия диаграммы ZrO_2 - Y_2O_3 (по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13]. Масса компонентов (97 мол. % ZrO_2 / 3 мол. % Y_2O_3), г, на 100 г смеси 94,62/5,38.

Изготовление образцов из полученных смесей порошков Al_2O_3 и SiO_2 и TiC , c -BN и c - ZrO_2 проводили по методике, описанной в статье [12] при нагрузке прессования 70 МПа.

Методика определения свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных и спеченных порошков, а также микроструктуру, относительную плотность $\rho_{отн}$, открытую пористость ϕ , линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , площадь поверхности отпечатка S каждого образца (см. таблицу) рассчитывали методом, описанным в статье [12]. Теоретическая плотность компонентов порошков, г/см³: муллит 3,17, TiC 4,93, c -BN 3,49, c - ZrO_2 6,27.

Ударную вязкость спеченных образцов определяли методом микровдавливания по Виккерсу с использованием оборудования Hardness testing machine (AVK-A) фирмы Akashi Co. (Япония) и рассчитывали по формуле

$$K_{Ic} = 0,073(P/c^{3/2}),$$

где K_{Ic} — критический коэффициент интенсивности напряжений, или ударная вязкость, МПа·м^{1/2}; P — нагрузка, приложенная к поверхности испытуемого образца, кг/см²; c — половина длины микротрещины, образовавшейся вокруг углов отпечатка вдавливания, мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков TiC и c -BN, синтезированных плазмохимическим способом, показан на рис. 1. Он представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами TiC и c -BN с незначительным количеством TiC_xO_y . Данная фаза является нестехиометрическим составом TiC , содержит непрореагировавший TiO_2 и C.

Фазовый состав спеченного c - ZrO_2 показан на рис. 2. Он характеризуется развитыми дифракционными максимумами данной фазы. Это объясняется деформацией и перестраиванием структуры тетрагонального ZrO_2 в кубическую под действием нагрузки прессования с диффузией Y^{3+} в структуру c - ZrO_2 , исходя из фазовой диаграммы равновесия двухфазовой системы ZrO_2 - Y_2O_3 (по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13].

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C, показан на рис. 3.

Образцы всех составов характеризуются интенсивной муллитизацией в диапазоне 1200–1600 °C. Это обусловлено интенсивным структурированием и формированием муллита стехиометрического состава. Аналогичным образом развивается TiC благодаря активному переходу в вязкотекучее

Массовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков*

Показатели	Состав	
	M92TiC3BN5ZrO ₂	M92TiC5BN3ZrO ₂
Масса компонентов TiC / c -BN / c - ZrO_2 , г на 100 г смеси	88,94 / 1,16 / 9,9	91,85 / 2,0 / 6,15
Соотношение TiC / c -BN / c - ZrO_2	1,12 / 86,20 / 10,1	1,08 / 50 / 16,26
* Масса компонентов ($3Al_2O_3/2SiO_2$), г на 100 г смеси — 71,8/28,2.		

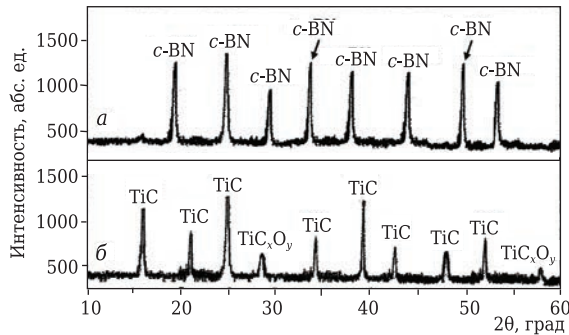


Рис. 1. Фазовый состав порошков TiC (а) и c-BN (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: TiC_xO_y — оксикарибид титана

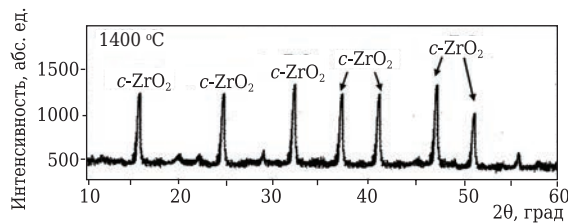


Рис. 2. Фазовый состав c-ZrO₂, спеченного плазменно-искровым методом при 1400 °С

(пластическое) состояние, стимулирующему диффузию и структурирование TiC, в данных условиях спекания. Наблюдается интенсивный прирост c-BN и менее интенсивный — c-ZrO₂ с увеличением соотношения c-BN / c-ZrO₂ в диапазоне 1200–1600 °С. Однако развитие c-BN и c-ZrO₂ менее активно по сравнению с приростом муллита и TiC. Это объясняется наиболее плотной структурой данных компонентов с выраженными в c-BN ковалентными связями, что ограничивает диффузию и структурирование c-BN и c-ZrO₂ в твердой фазе. При этом прирост c-ZrO₂ в образце с 5 мол. % c-ZrO₂ немного больше по сравнению с приростом c-BN в образце с 5 мол. % c-BN в диапазоне 1200–1600 °С. Это объясняется большей диффузией в c-ZrO₂, чем в c-BN. Также в образце с 5 мол. % c-BN заметно образование h-BN в отличие от образца, содержащего 3 мол. % c-BN. Это вызвано частичной фазовой трансформацией c-BN в h-BN в твердой фазе в спекаемой смеси порошков с 5 мол. % c-BN. Данные образцы различаются количественным соотношением дифракционных максимумов c-BN и c-ZrO₂ в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 3), что обусловлено разной интенсивностью кристаллизации фаз. На рентгенограмме образца с 5 мол. % c-BN заметны малоинтенсивные дифракционные максимумы B₄C и TiN, которые отсутствуют в образце с 3 мол. % c-BN в диапазоне 1500–1600 °С. Образование данных побочных фаз связано с взаимодействием TiC и h-BN в спекаемой смеси порошков. Одновременного взаимодействия муллита и c-ZrO₂ с TiC и c-BN не происходит, так как не образуются продукты распада муллита и окисления TiC и c-BN в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 3).

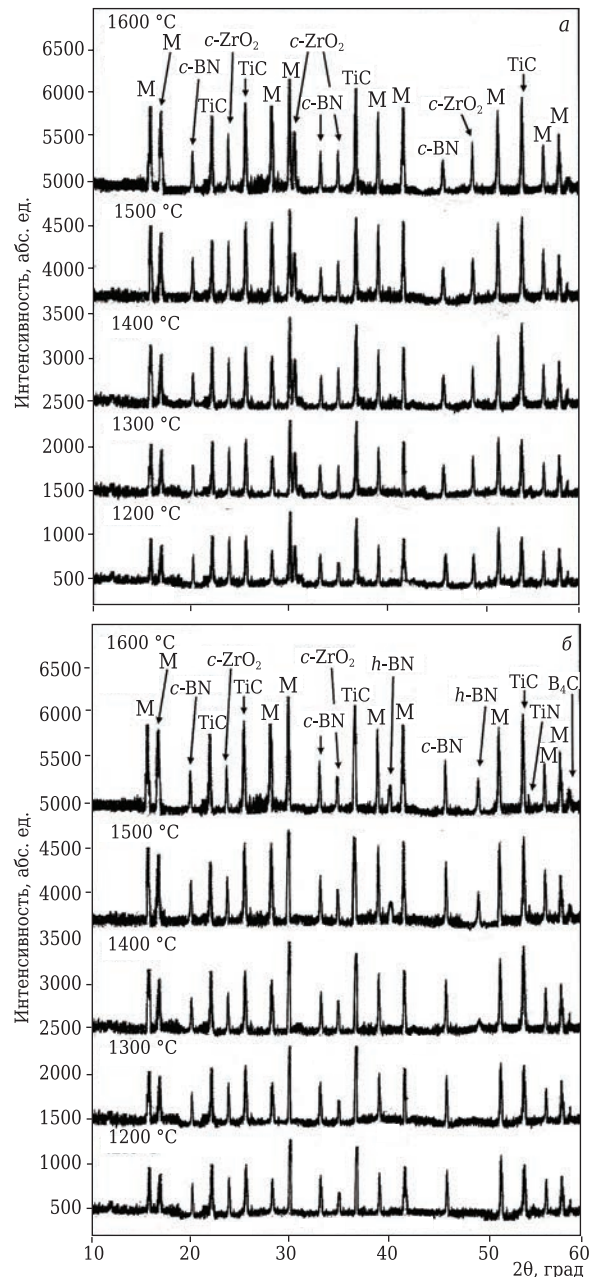


Рис. 3. Фазовый состав образцов составов M92TiC3BN5ZrO₂ (а) и M92TiC5BN3ZrO₂ (б), спеченных в диапазоне 1200–1600 °С: М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); h-BN — гексагональный нитрид бора; B₄C — карбид бора; TiN — нитрид титана

Микроструктура образцов, спеченных плазменно-искровым методом при 1500 °С, показана на рис. 4. Микроструктура спеченного образца состава M92TiC3BN5ZrO₂ (см. рис. 4, а) более равномерно и плотно спекшаяся, кристаллическая, мелкозернистая с незначительным количеством пор и слабоспекшихся участков по сравнению с микроструктурой образца состава M92TiC5BN3ZrO₂ (см. рис. 4, б). Это объясняется разным соотношением c-BN и c-ZrO₂ в спекаемых составах (см. таблицу). При большем соотношении c-ZrO₂ и c-BN спекание интенсивнее стимулируется диффузией оксидного

компонента в твердой фазе. Вязкое течение расплавов муллита и TiC также способствует формированию в различной степени равномерных и плотных микроструктур образцов. Это объясняется разной

активизацией и развитием спекания частиц c-BN и c-ZrO₂ в присутствии данных расплавов.

Результаты измерения $\rho_{\text{отн}}$, ϕ , Δl , E , K_{1c} , HV и фото отпечатков вдавливания и микроструктура образцов с различным соотношением c-BN и

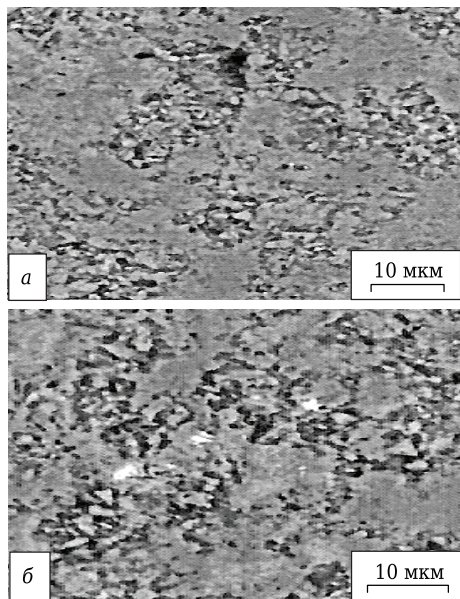


Рис. 4. Микроструктура образцов составов M92TiC3BN5ZrO₂ (а) и M92TiC5BN3ZrO₂ (б), спеченных при 1500 °C

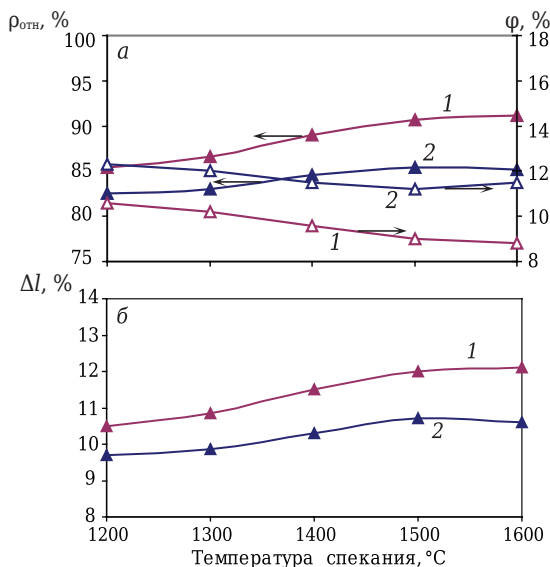


Рис. 5. Показатели $\rho_{\text{отн}}$, ϕ и Δl образцов с различным соотношением c-BN и c-ZrO₂, спеченных в диапазоне 1200–1600 °C: 1 — M92TiC3BN5ZrO₂; 2 — M92TiC5BN3ZrO₂

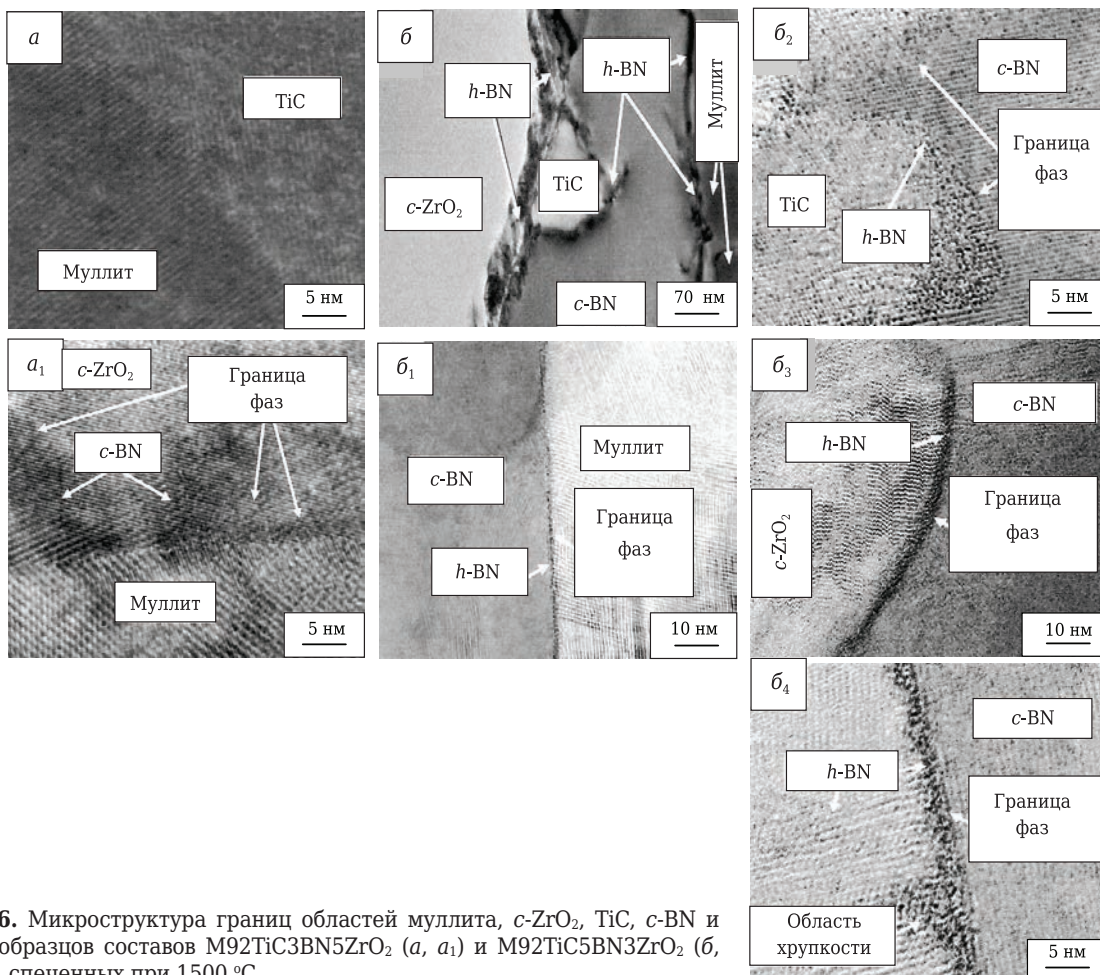


Рис. 6. Микроструктура границ областей муллита, c-ZrO₂, TiC, c-BN и h-BN образцов составов M92TiC3BN5ZrO₂ (а, а₁) и M92TiC5BN3ZrO₂ (б, б₁–б₄), спеченных при 1500 °C

$c\text{-ZrO}_2$ в диапазоне 1200–1600 и при 1500 °C соответственно показаны на рис. 5–8.

В образце состава M92TiC3BN5ZrO_2 наблюдается уменьшение ϕ и максимальная степень спекания 91,2 % при 1600 °C. Это обусловлено наиболее равномерным заполнением пор вследствие вязкого течения расплавов муллита, TiC и инициации диффузии $c\text{-ZrO}_2$ в диапазоне 1200–1300 °C. Диффузия $c\text{-ZrO}_2$ развивается интенсивнее по сравнению с диффузией $c\text{-BN}$ в твердой фазе в диапазоне 1300–1500 °C (см. рис. 3, а). В диапазоне 1500–1600 °C спекание замедляется с ϕ выше 8 % при 1600 °C. Это объясняется заполнением пор в ходе твердофазного спекания частиц $c\text{-BN}$ и $c\text{-ZrO}_2$, которое протекает менее интенсивно и неполно. Результаты спекания коррелируют с микроструктурой образца при 1500 °C (см. рис. 4, а).

Рост $\rho_{\text{отн}}$, Δl и снижение ϕ образца состава M92TiC5BN3ZrO_2 в диапазоне 1200–1600 °C неоднородны. Интенсивное спекание до 1400 °C объясняется заполнением пор вследствие вязкого течения расплавов муллита и TiC (см. рис. 3, б), замедление спекания в диапазоне 1400–1500 °C обусловлено менее интенсивной диффузией $c\text{-ZrO}_2$ (при 3 мол. %) и $c\text{-BN}$ в силу возрастающей частичной фазовой трансформации $c\text{-BN} \rightarrow h\text{-BN}$ в твердой фазе (см. рис. 3, б), формированием $h\text{-BN}$ в виде слоя на спекаемых частицах, замедляющего диффузию вещества между частицами и заполнение пор. Это подтверждается результатами исследования микроструктуры границ областей кристаллических фаз образца (см. рис. 6, б₁–б₄). Незначительное снижение спекания вызвано образованием определенного количества $h\text{-BN}$, побочных кристаллических фаз B_4C , TiN (см. рис. 3, б) и несущественным приростом пористости в диапазоне 1500–1600 °C. Это коррелирует с микроструктурой образца, спекленного при 1500 °C (см. рис. 4, б).

Формирование кристаллической, более равномерно и плотно спекшейся мелкозернистой микроструктуры образца с 3 мол. % $c\text{-BN}$ (см. рис. 4, а) значительно стимулирует повышение упругих свойств, и, как результат, повышается сопротивление образца действию внешней приложенной нагрузки с высокими значениями K_{Ic} и HV при 1500 °C (рис. 7). С другой стороны, высокие показатели данных свойств обусловлены незначительными границам областей муллита – TiC (см. рис. 6, а), муллита– $c\text{-ZrO}_2$ – $c\text{-BN}$ и $c\text{-ZrO}_2$ – $c\text{-BN}$ (см. рис. 6, а₁). В образце присутствуют микротрещины с незначительным распространением по прямолинейной траектории (рис. 8, а). На отпечатке вдавливания образца заметно небольшое повреждение в виде скола (см. рис. 8, а). Это указывает на небольшое накопление внутренних напряжений и минимальную хрупкость на границах областей указанных кристаллических фаз (см. рис. 6, а, а₁), что соответствует интенсивному

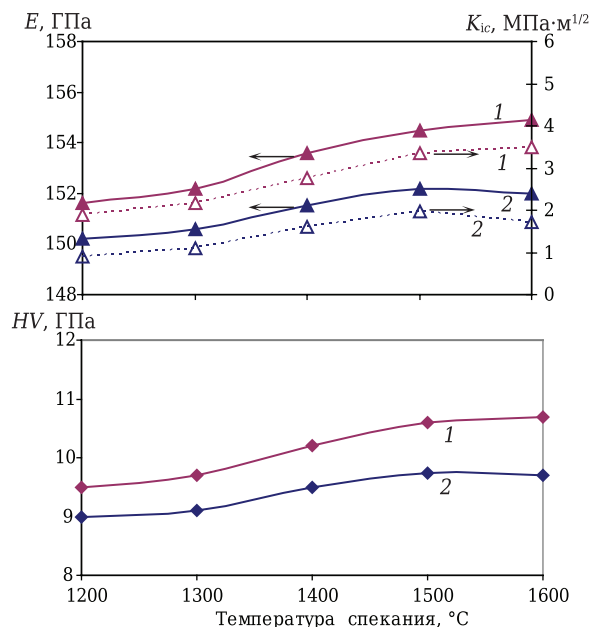


Рис. 7. Показатели E , K_{Ic} и HV образцов с различным соотношением $c\text{-BN}$ и $c\text{-ZrO}_2$, спекенных в диапазоне 1200–1600 °C: 1 — M92TiC3BN5ZrO_2 ; 2 — M92TiC5BN3ZrO_2

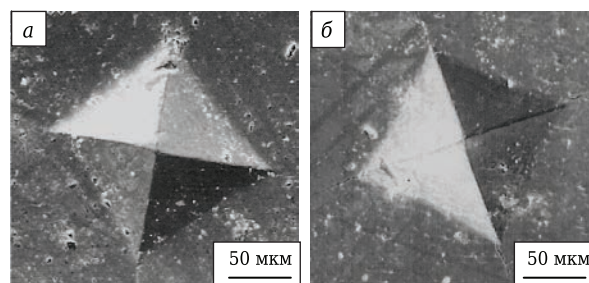


Рис. 8. Отпечатки вдавливания при измерении HV на образцах составов M92TiC3BN5ZrO_2 (а) и M92TiC5BN3ZrO_2 (б), спекенных при 1500 °C

твердофазному спеканию частиц $c\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-BN}$ в диапазоне 1400–1600 °C (см. рис. 5).

Менее интенсивное изменение упругих свойств (K_{Ic} и HV) до 1400 °C наблюдается в образце с 5 мол. % $c\text{-BN}$: замедление роста физико-механических свойств в диапазоне 1400–1500 °C с незначительным уменьшением в интервале 1500–1600 °C (см. рис. 7). Это связано в основном с образованием $h\text{-BN}$ на границах раздела областей кристаллических фаз образца (см. рис. 6, б, б₁–б₄), вызванным частичной фазовой трансформацией $c\text{-BN}$ в $h\text{-BN}$ в диапазоне 1500–1600 °C (см. рис. 3, б). Формирующийся $h\text{-BN}$ вызывает охрупчивание структуры образца с заметными границами областей кристаллических фаз (см. рис. 6, б), менее интенсивно на границах областей муллита – $c\text{-BN}$ и $c\text{-ZrO}_2$ – $c\text{-BN}$ (см. рис. 6, б₁, б₃) и более интенсивно на границах областей TiC – $c\text{-BN}$ и $c\text{-BN}$ – $h\text{-BN}$ с соответствующей толщиной $h\text{-BN}$ (см. рис. 6, б₁–б₄). Уменьшение значений этих свойств вызвано не полностью спекшейся

микроструктурой и большим количеством пор в образце (см. рис. 4, б). Как результат, снижается трещиностойкость образца с формированием большего количества микротрещин, распространяющихся по извилистой траектории вдоль границ наименее укрепленных областей (см. рис. 6, б₂, б₄), и сколов (см. рис. 8, б). Это вызвано большей хрупкостью образца на границах областей TiC–c-BN и c-BN–h-BN (см. рис. 6, б₂, б₄).

Результаты линейной корреляции E и K_{Ic} показаны на рис. 9. При сравнении показателей величины аппроксимации R^2 образцов с 3 и 5 мол. % c-BN заметно небольшое различие данной величины с разницей 0,01, которая больше в образце с 3 мол. % c-BN, что соответствует наиболее интенсивному росту физико-механических свойств (см. рис. 7). Это обусловлено формированием равномерно и плотно спекшейся, мелкозернистой микроструктуры с незначительным количеством пор (см. рис. 4, а), укреплением структуры образца на границах областей муллита – TiC (см. рис. 6, а), муллита – c-ZrO₂ – c-BN и c-ZrO₂ – c-BN при 1500 °C (см. рис. 6, а₁). Как результат, корреляция значений E и K_{Ic} образца относительно линейной пря-

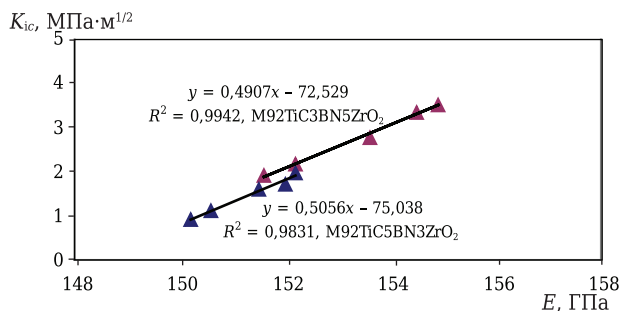


Рис. 9. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов, спеченных в диапазоне 1200–1600 °C

мой схожа в диапазоне 1200–1600 °C и немного меньше при 1400 °C. Это связано с инициацией твердофазного спекания состава в ходе интенсивной диффузии c-ZrO₂ и менее — c-BN при данной температуре (см. рис. 5). Высокая корреляционная точность значений свойств образца относительно линейной прямой указывает на равномерное вязкотекучее спекание в диапазоне 1200–1300 °C и соответствующее твердофазное спекание в диапазоне 1300–1600 °C.

Библиографический список

1. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃–cBN composites prepared spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
2. **Chuan, S.** Effect of alumina addition on the densification of boron carbide ceramics prepared by spark plasma sintering technique / S. Chuan, L. Yunkai, W. Yunfei, Z. Lingbo // Ceram. Inter. — 2014. — Vol. 40, № 8. — P. 12723–12728.

Меньшее значение величины R^2 образца с 5 мол. % c-BN объясняется неоднородно и не полностью спекшейся микроструктурой с большим количеством пор (см. рис. 4, б), наименьшим укреплением структуры образца с образованием большей толщины h-BN на границах областей TiC – c-BN и c-BN – h-BN при 1500 °C (см. рис. 6, б₂, б₄). В результате наблюдается большее отклонение линейной прямой относительно значения E и K_{Ic} при 1600 °C по сравнению с отсутствием отклонения при 1200, 1300, 1400 и 1500 °C. Это указывает на максимальное влияние этих процессов и вызванное ими неоднородное твердофазное спекание состава при 1600 °C. В обоих образцах различное влияние корреляций значений свойств на показатели величины R^2 объясняется разными механизмами спекания и, как результат, различной интенсивностью спекания соответствующих составов в диапазоне 1200–1600 °C (см. рис. 5). Более полное и равномерное твердофазное спекание состава с 3 мол. % c-BN обуславливает наибольшую корреляцию точек (значений) E и K_{Ic} относительно линейной прямой, как результат, более высокое значение R^2 данного образца в диапазоне 1200–1600 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние различного соотношения c-BN и c-ZrO₂ в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 70 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, $\rho_{отн}$, ϕ , Δl , физико-механические свойства и линейную корреляцию E и K_{Ic} муллита–TiC–c-BN–c-ZrO₂ образцов. Синтезированные порошки TiC, c-BN и спеченный при 1400 °C плазменно-искровым способом c-ZrO₂ характеризуются интенсивной кристаллизацией.

Спеченные образцы с различным соотношением c-BN и c-ZrO₂ показывают интенсивное развитие муллита и TiC. Увеличение соотношения c-BN/c-ZrO₂ способствует более интенсивному приросту c-BN и менее интенсивному — c-ZrO₂ в диапазоне 1200–1600 °C, вызывает формирование при 1500 °C менее равномерно и плотно спекшейся кристаллической микроструктуры с большим количеством пор. В результате образец имеет меньшие значения $\rho_{отн}$, Δl , физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °C с меньшей трещиностойкостью при 1500 °C и меньшую линейную корреляцию модуля E и K_{Ic} в диапазоне 1200–1600 °C.

3. **Хмельёв, А. В.** Получение муллита–TiC–ZrC-материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмельёв // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 36–41.

4. **Hmelov A. V.** Preparation of mullite–TiC–ZrC ceramic materials by a plasma – ARC method and their properties / A. V. Hmelov // Refrac. Indust. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.

4. **Klimczyk, P.** Al₂O₃–cBN composites sintered by SPS and HPHT methods / P. Klimczyk, M. E. Cura, A. M. Vlaicu //

- J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36, № 7. — P. 1783–1789.
5. **Fabrichnaya, O.** Phase relations in the ZrO_2 – Sm_2O_3 – Y_2O_3 – Al_2O_3 system: experimental investigation and thermodynamic modelling / O. Fabrichnaya, G. Savinykh, T. Zienert, G. Schreiber // Inter. J. Mat. Res. — 2012. — Vol. 103, № 12. — P. 1469–1487.
6. **Guo, S.** High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low temperature hot pressing / S. Guo, Y. Kagawa // Sci. Techn. Adv. Mat. — 2012. — Vol. 13, № 4. — P. 1–6.
7. **Zhang, X.** Effect of Y_2O_3 on microstructure and mechanical properties of ZrB_2 –SiC / X. Zhang, X. Li, J. Han, W. Han // J. All. Comp. — 2008. — Vol. 465, № 1/2. — P. 506–511.
8. **Li, W.** Hot-pressed ZrB_2 –SiC–YSZ composites with various yttria content: Microstructure and mechanical properties / W. Li, Z. Xinghong, H. Changqing, H. Jiecai // Mat. Sci. Eng. A. — 2008. — Vol. 494, № 1/2. — P. 147–152.
9. **Wolfrum, A.-K.** On the stability of c-BN reinforcing particles in ceramic matrix materials / A.-K. Wolfrum, B. Matthey, A. Michaelis, M. Herrmann // Materials. — 2018. — Vol. 255, № 11. — P. 1–17.
10. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark

plasma sintered Al_2O_3 – ZrO_2 –TiCN nanocomposites / D. Chakravarty, G. Sundararajan // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

11. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -based composites reinforced and toughened by zirconia / X. Zhang, W. Li, C. Hong, W. Han // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2008. — Vol. 58, № 5. — P. 499–504.

12. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом с высокой нагрузкой прессования и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 22–30.

Hmelov, A. V. Preparation of mullite–TiC–TiN materials by a plasma spark method and their properties / A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.

13. **Hmelov, A.** Synthesis of ceramic powders in the Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 (Y_2O_3) system and production of materials / A. Hmelov // A doctoral thesis summary submitted to Riga Technical University of Riga. — 2011. — P. 1–27. ■

Получено 20.11.18
© А. В. Хмелёв, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th
22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites
ht-cmc10.org

**10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ
МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)**

ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
 - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
 - наноуплотненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)



УДК 546.26-462:[666.3:620.22-419.8]:66.091.3

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ СИНТЕЗА КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА (ОЧИСТКА, ДИСПЕРГАЦИЯ, МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ) (Обзор)

В связи с продолжающимся уменьшением стоимости углеродных нанотрубок (УНТ) и перспективными свойствами керамоматричных композитов (КМК), армированных УНТ, на повестку дня выходит задача широкого их применения в промышленности. Для этого необходимо создать дешевые технологии получения УНТ. Приведен обзор технологических стадий промышленного производства изделий сложной формы из КМК армированных УНТ: очистки сырья после их получения, диспергации агрегатов и некоторых методов модификации их поверхности.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), керамоматричные нанокompозиты (КМНК), углеродные нанотрубки (УНТ), очистка, дезагрегация, модификация поверхности.

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

К керамоматричным композитам (КМК) относят композиты, состоящие из керамической дисперсионной среды (матрицы), в которой распределена дисперсная (армирующая) фаза. К наноматериалам относят материалы, у которых важнейшее эксплуатационное свойство определяется элементами структуры, имеющими размеры менее 100 нм. Если матрица или армирующая фаза состоит из наноструктур или содержит наноструктуры, обеспечивающие важнейшее эксплуатационное свойство материала, то его можно называть нанокompозитом. Поэтому керамические композиты, армированные УНТ диаметром менее 100 нм, являются керамоматричными нанокompозитами (КМНК). Технологии получения КМНК, армированных УНТ, мало отличаются от технологии традиционной керамики. Диаметр и размер УНТ обычно меньше размеров частиц керамического порошка или соизмеримы с ними независимо от применения нанопорошков в матрице.

Технология керамики включает подготовку формовочных масс, формование из них заготовок, удаление связки и обжиг. При обжиге заготовка, состоящая из отдельных частиц,

приобретает прочность благодаря процессам массопереноса, называемым спеканием. При этом структура материала существенно изменяется: меняются форма, размер и количество пор, а также исходных частиц твердой фазы [1].

Подготовка керамической формовочной массы включает приготовление порошков, их смешивание, введение временной технологической связки (связки). Если в порошок (смесь порошков) добавлять жидкую связку и увеличивать ее объемное содержание, то сначала примерно до 10–40 об. % масса будет вести себя как порошок, при увеличении количества связки до 35–50 об. % масса приобретет консистенцию пластилина (пластичная масса), до 50–70 об. % — станет текучей (керамические шликеры). Указанные границы условны и зависят от свойств поверхности частиц твердой фазы, их размера и формы, свойств связки. Разным массам соответствуют свои методы формования заготовок: сухое или полусухое прессование порошковых масс, пластическое формование пластичных масс и формование методами литья керамических шликеров.

Основной задачей при приготовлении формовочной смеси является максимально равномерное распределение входящих в нее компонентов. Процессу смешивания частиц порошка мешают силы трения между частицами, а также между частицами и стенками контейнера, в котором проводят смешивание. Поэтому все способы уменьшения трения будут облегчать смешивание. Такими способами, например,



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

будут применение жидкостей и вибрации. Порошки можно смешивать, пропуская через них воздух с образованием кипящего слоя. Однако после окончания перемешивания силы трения становятся необходимыми, чтобы различие частиц по массе не привело к нарушению однородности. Поэтому смешивать порошки легче в жидкой среде, а сохранять — в виде порошковых смесей. Другим явлением, затрудняющим равномерное смешивание, является агрегация частиц смешиваемых компонентов. С уменьшением размера частиц этот процесс усиливается, и к УНТ это тоже относится.

Для получения формовочной смеси для КМНК, армированного УНТ, необходимо сначала приготовить их компоненты, и в первую очередь УНТ. Рассмотрим эти стадии.

1. Очистка УНТ после их получения

Только что выращенные УНТ обычно содержат углеродсодержащие примеси (сажа, графит, фуллерены и др.) и (если применяли катализаторы) металлические катализаторы (Fe, Co, Ni, Cu), а также носители катализаторов (силикаты и другие оксиды). Методы очистки делят на физические, химические и их комбинацию [2]. Физические методы основаны на различии физических свойств УНТ: размеров частиц, распределения частиц по размерам, плотности, магнитных свойств и др. Эти методы реализуют, например, при центрифугировании, фильтровании, флотации и др. Их достоинство в том, что они не меняют свойства УНТ. Химические методы очистки зависят от среды, в которой их проводят (жидкофазные, газофазные). Поскольку графит может образовывать интеркалаты, то эти методы выделяют отдельно. Для очистки УНТ от примесей их сначала следует перевести в раствор или газовую фазу. В жидкой среде для удаления растворенных примесей требуется промывание, в газовой среде примесь улетучивается. Комбинацию физических и химических методов очистки реализуют при многоступенчатой очистке, которая обеспечивает наиболее качественную очистку УНТ [3–5].

Объединение различных методов может помочь разделить УНТ по их длине и электропроводности или поддерживать неповрежденную структуру материала, отрезав, например, концы УНТ, или добавить функциональные группы на боковые стенки, выборочно открывая концы УНТ. Углеродсодержащие примеси можно удалять окислением до оксидов углерода или восстановлением до метана и других газообразных или жидких соединений. Для окисления применяют различные газовые среды (озон, кислород, воздух, пероксиды, пары кислородсодержащих кислот) и жидкие (кислородсодержащие кислоты, пероксиды, соли, содержащие

анионы-окислители). Эффективно применение щелочных сред. Они облегчают окисление углеродсодержащих примесей с образованием CO_2 , который сразу связывается в углекислую соль. Для восстановления углерода можно применять водород и другие восстановители. Силикаты и оксиды можно растворять в HF и бифторидах щелочных металлов (например, в NaHF_2).

Металлы удаляют растворением в кислотах, чаще всего в жидких средах. Их можно переводить в газообразные соединения. Металлы-катализаторы (Fe, Co, Ni) могут реагировать с монооксидом углерода (CO) с образованием летучих карбонильных соединений [6]. При этом удается удалить 60 % Ni (от 1 до 0,4 мас. %). В неорганической и органической химии разработано множество подобных реакций для металлов, применяемых в качестве катализаторов при получении УНТ.

Главная задача очистки состоит в том, чтобы при реакциях с примесями не допустить нежелательных реакций с УНТ. При этом иногда, когда требуется функционализация УНТ, такие реакции могут оказаться полезными. Большая сила химической связи между атомами углерода в УНТ способствует сохранению их структуры. Для проведения химической реакции химическую связь в исходных веществах необходимо разорвать. В большинстве углеродсодержащих примесей (за исключением фуллеренов) и в наночастицах металлов-катализаторов химические связи значительно слабее, чем в УНТ. Присутствие в УНТ дефектов (примесных атомов вместо углерода, дислокаций и др.) ослабляет в зоне их расположения силу химических связей. Это используют для удаления дефектных УНТ и получения в остатке УНТ высокого качества. Используя различия в силе химических связей, можно подобрать условия, приводящие не только к очистке от примесей, но и к получению чистых однослойных УНТ (ОУНТ) с узким распределением диаметров по размерам [7].

Для разрыва химических связей необходимо затратить энергию, причем тем больше, чем прочнее химическая связь. Любые способы подведения дополнительной энергии к химическим связям облегчают их разрыв. Наиболее часто применяют нагревание, но можно применять и другие способы, например микроволновый нагрев. Показано, что микроволновый нагрев повышает скорость очистки, особенно при повышенном давлении [8]. При этом время удаления металлов-катализаторов (независимо от его вида) при использовании метода кислотной отмывки уменьшается от 24 ч до 15 мин.

Часто при очистке в жидкой среде фильтрацией удаляют сначала крупные частицы графита, затем в органических растворах — фуллерены, в растворах кислот металлические частицы — металлы-катализаторы, затем применяют отмывание в центрифуге, микрофильтрацию и хроматографию.

Отмывание в центрифуге перед микрофильтрацией позволяет отделить УНТ от нежелательных наночастиц и аморфного углерода, которые быстро забивают мембранный фильтр. В статье [9] приведены различные методы очистки УНТ (табл. 1).

Авторы статьи [2] изучали кислотную очистку ОУНТ различными реактивами (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_2O_2) от металлов-катализаторов, которые синтезировали каталитическим методом хи-

мического осаждения (КМХО). При этом HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 являются окислителями и способны окислять углеродсодержащие примеси. Изучено влияние их концентраций (3 М и 6 М), температуры очистки (75 и 120 °С), продолжительности очистки (6,8 и 15 ч). Очищенные УНТ промывали дистиллированной водой до pH 7, после чего сушили при 105 °С в течение 48 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 2

Таблица 1. Характеристика различных методов очистки УНТ [9]

Процесс	Описание	Ссылки
Окисление в газовой фазе	1. В общем химическое окисление включает окисление в газовой фазе (с использованием воздуха, O_2 , Cl_2 , H_2O и т. д.), жидкофазное окисление (обработка кислотой и кипячение с обратным холодильником и т. д.) и электрохимическое. 2. УНТ нагревают с контролируемой скоростью либо во влажном воздухе, либо в вакууме, либо в других окислителях в течение длительного времени при температуре около 330 °С. Это хороший способ удаления углеродистых примесей. 3. Недостатки этого метода заключаются в том, что он часто открывает концы УНТ, разрезает УНТ, повреждает поверхностную структуру и вводит окисгенированные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}$) на поверхность УНТ. Частицы металлов не могут быть непосредственно удалены, необходима дополнительная обработка кислотой	[10–21]
Окисление в жидкой фазе (кислотная очистка)	1. Обычно обработка кислотой удаляет металлический катализатор и некоторые фуллерены. 2. Растворение в HNO_3 , HCl или другой кислоте в течение от 4 до 48 ч. 3. HNO_3 является единственной кислотой, которая не вызывает разрушения УНТ (если только УНТ не оставлены в HNO_3 для расширения временных рамок, обычно >16 ч). 4. Металлический катализатор сольватирован, в то время как УНТ остается в суспендированной форме	[11, 16, 22, 23]
Электрохимическое окисление	1. УНТ с меньшим количеством дефектов показывает более высокое электрохимическое сопротивление окислению, чем УНТ с большим количеством дефектов. Подходит для очистки УНТ без разрушения их взаимного расположения. 2. Electroды из УНТ погружают в 0,2 М раствор HNO_3 или 0,2 М HCl (продувкой N_2 в течение 20 мин перед использованием), потенциал находится в интервале от +1,00 до +2,00 В при скорости сканирования 50 мВ/с. 3. Увеличивает удельную поверхность УНТ, отсечение их наконечников и преобразование поверхности из гидрофобного в гидрофильное состояние	[24, 25]
Центрифугирование	1. Центрифугирование при ускорении 7000 g или более в течение 30 мин до 3 ч. Часто слив удаляют после одного прогона и снова центрифугируют. 2. Удаляет наносферы, наночастицы металлов, частицы углерода, но некоторые методы дают низкий выход нанотрубок, особенно когда центрифугирование повторяют много раз	[26–28]
Фильтрация	1. Этот метод часто используют в сочетании с окислением. Продукты кислотной обработки УНТ (в отличие от необработанного УНТ) хорошо растворимы в основном растворе. Их легко разделить с использованием основного раствора с pH = 11 при фильтрации с использованием фильтра (3–5 мкм), часто под вакуумом. 2. Метод позволяет удалять наносферы, металлические наночастицы, многоатомные углеродсодержащие частицы и фуллерены без каких-либо заметных негативных эффектов	[29]
Ультразвуковая обработка	1. УНТ распределяют в дистиллированной воде, толуоле или растворе кислоты и обрабатывают ультразвуком в течение 5–30 мин. 2. Это отделяет трубы от прикрепленных частиц, создавая дисперсию УНТ и других частиц для лучшего центрифугирования. 3. Отделение частиц сильно зависит от ПАВ, растворителя и используемого реагента. Растворитель влияет на стабильность дисперсных УНТ в системе.	[19, 20, 26, 30–32]
Магнитные свойства	1. УНТ распределяют в водном растворе мыла или в толуоле, добавляют порошок наночастиц (ZrO_2 , NH_4Cl , CaCO_3 , алмаз). Эти частицы будут прикрепляться к УНТ и делать их магнитными. 2. Суспензию обрабатывают ультразвуком в течение 2 ч, а затем намагниченные частицы захватывают с помощью постоянных магнитных полей. 3. Затем следует химическая обработка. 4. Этот способ позволяет удалять металлы-катализаторы и небольшие неорганические частицы других примесей	[33–35]
Микроволновая очистка	1. УНТ обрабатывают ультразвуком, затем разбавляют в HNO_3 (или другой кислоте). 2. Микроволновое излучение подают при 100–200 Вт, энергия микроволны увеличивается до ~200 °С в течение 30 мин	[36–38]

Таблица 2. Результаты ТГ-анализа очищенных ОУНТ [2]

Номер образца	Концентрация, М	Кислота	Время, ч	Температура, °С	Выход очистки, %
1	3	HNO ₃	8	75	96,54
2	3	HCl	8	75	88,93
3	3	H ₂ SO ₄	8	75	91,24
4	3	HNO ₃	15	75	98,13
5	3	HCl	15	75	92,36
6	3	H ₂ SO ₄	15	75	94,44
7	6	HNO ₃	6	120	98,29
8	6	HCl	6	120	94,88
9	6	H ₂ SO ₄	6	120	97,70
10	6	H ₂ SO ₄ : HNO ₃	6	120	97,91
11	3М	H ₂ O ₂ : HCl	8	75	96,03
12	3М	H ₂ O ₂ : H ₂ SO ₄	8	75	94,67

с использованием данных гравиметрического анализа (ТГ). Выход очистки (ВО), %, определяли по формуле $ВО = [(w_0 - w_t)/w_0] \cdot 100$, где w_0 — содержание металла в только что полученном ОУНТ, %; w_t — содержание металла в очищенном ОУНТ, %. Выход очистки увеличивался с ростом температуры и длительности процесса. Лучшие результаты получены при использовании HNO₃. Без применения микроволнового нагрева процесс требует продолжительного времени воздействия.

В статье [39] описана кислотная очистка многослойных УНТ (МУНТ). Лучший результат получен после проведения очистки в смеси серной и азотной кислот в течение 24 ч. Результаты очистки двухслойных УНТ (ДУНТ) в различных средах (азотная кислота концентрации 3 М или 15 М, смесь концентрированных HNO₃ и H₂SO₄, растворы KMnO₄ или K₂S₂O₇ в серной кислоте) описаны в статье [40]. Все методы оказались достаточно эффективными, но проявились вторичные реакции: укорочение УНТ, создание функционализированных аморфных покрытий из углерода, ковалентная функционализация наружной стенки. Для удаления функционализованного углеродного покрытия необходимо применять дополнительную промывку раствором гидроксидов натрия или термообработку УНТ на воздухе.

Для окисления покрытий из углерода до CO₂ применяли KMnO₄ в кислой среде при 70 °С [41]. Окисление в KMnO₄ происходило при более низкой температуре, что приводило к повышению выхода до 40 % по сравнению с выходом 27 % при окислении воздухом. Для очистки ОУНТ, полученных в плазме постоянного тока, использовали каталитическое окисление образующейся в большом количестве сажи с помощью H₂O₂ [42]. Удаление сажи проводили в реакторе под высоким давлением, а в качестве катализатора окисления использовали частицы металлического железа, которые являлись катализатором при синтезе ОУНТ. При повышении температуры в паре Fe / H₂O₂ образуются гидроксидрадикалы, окисляющие сажу. Подобные объединения облегчают и удешевляют удаление примесей.

Для очистки ОУНТ, полученных с использованием КМХО, предложено использовать выщелачивание в NaOH и флотацию полученной пены [43]. Катализатор (Co–Mo) был нанесен на силикатный носитель. Носитель растворяли в растворе NaOH, а углерод удаляли путем флотации полученной пены. Оптимальные параметры процесса флотации: длительность обработки ультразвуком 3 ч, количество ПАВ 30 мг/л, плотность пульпы 1,0 г/л, расход воздуха 100 мл/мин, высота пены 22 см. Обработка NaOH и пенная флотация не изменили физико-химические свойства ОУНТ.

Эффективный метод одноступенчатой очистки углеродных нанотрубок описан в статье [44]. Исследовали МУНТ, полученные при разложении ацетилена с двумя видами катализаторов: Co, нанесенным на цеолитовый носитель NaY (2,5 % Co) (образцы УНТ–NaY) [41], и частицами Co, полученными из твердого раствора CoO в MgO (образцы A/CoMgO) [45]. Образцы УНТ–NaY содержали значительное количество металлических частиц катализатора и аморфного углерода. Концы МУНТ в основном были закрыты и окружены аморфным углеродом. Образцы A/CoMgO содержали в небольшом количестве только металлические примеси, и их концы всегда были закрыты.

Образцы МУНТ сначала механическим способом смешивали с твердым NaOH (соотношение NaOH/С равно 4/1), затем нагревали до 600–800 °С в потоке N₂ (250 мл/мин). В результате окислительно-восстановительных реакций между NaOH и углеродсодержащими материалами образовывались Na₂CO₃ и металлический Na. КОН применять нельзя, поскольку металлический калий образует интеркалаты, разрушающие ОУНТ [46]. После этого образцы промывали в разбавленной HCl и воде. При этом удаляли частицы металла-катализатора и Na₂CO₃. После очистки все концы МУНТ были открытыми.

Для очистки УНТ от остатков Fe (катализатор) и углеродсодержащих примесей предложено проводить обработку газообразным CCl₄ при 700 °С [47]. Обработка CCl₄ значительно влияла на состояние поверхности УНТ и других

углеродных наноструктур. Содержание железа снижалось примерно от 3 до 1 %, однако одновременно содержание хлора повышалось до 6,8 %. Обработка УНТ водяным паром позволила контролируемо удалять углеродные материалы, входящие в полимеры, и аморфные, а также дефектные УНТ и УНТ определенного диаметра (УНТ разного диаметра имеют разную окисляемость при воздействии паров воды) [48]. В результате были получены УНТ, не окисляющиеся до 900 °С при обычных условиях. Предложен перспективный для промышленного применения метод очистки МУНТ в сверхчистом кислороде [49]. Оптимизация процесса позволила при 450 °С за 180 с удалить аморфный углерод и реактивировать никелевый катализатор. Способ позволяет сохранить вертикальное расположение УНТ. Промышленный процесс можно проводить в стеклянных сосудах. Установлено [50], что при двухстадийной очистке использование сначала очистки в газовой фазе, а затем в жидкой фазе более эффективно и менее разрушает МУНТ, чем обратная последовательность.

Для очистки УНТ применяют метод образования интеркалятов с углеродсодержащими примесями. Так, хлорид меди образует интеркаляты, которые затем восстанавливаются до металлической меди, которая является эффективным катализатором окисления углеродсодержащих примесей [51]. Неочищенный катодный осадок, состоящий из катодной сажи и УНТ, помещали на одну неделю в расплавленную смесь хлорида меди и хлорида калия при 400 °С. Избыток хлорида меди и хлорида калия удаляли промыванием в ионообменной воде. Наночастицы Си получали пропусканием смеси He и H₂ при 500 °С в течение 1 ч. После окисления в проточном воздухе со скоростью 10 °С/мин до 555 °С материал состоял только из УНТ. К недостаткам метода можно отнести частичное окисление УНТ и возможность попадания в продукт остатков интеркалята. Аналогично используют интеркаляты с бромом [52]. После бромирования проводили селективное окисление кислородом при 530 °С в течение 3 сут. Выход УНТ колебался от 10 до 20 мас. % по отношению к массе исходного неочищенного катодного осадка. При этом все УНТ были открыты с двух сторон, однако металлические частицы при этом оставались в продукте.

Промышленные методы очистки УНТ должны быть простыми, недорогими и не приводить к ухудшению свойств УНТ. При армировании КМК решение о применении очистки УНТ и степени очистки принимается в зависимости от назначения композита. Если СМС применяют при относительно низких температурах, то УНТ можно не очищать. Разумеется, это касается случаев, когда метод получения УНТ не приводит к слишком большому количеству загрязнений (например, КМХО). Присутствие на поверхности УНТ

углеродсодержащих примесей может оказаться даже полезным в качестве интерфейса. Для высокотемпературных применений металлы-катализаторы желательно удалять, применяя, например, хорошо отработанную кислотную обработку. Перспективен метод очистки с помощью твердого NaOH с последующей кислотной отмывкой от металла-катализатора и соединений натрия [44].

Следует отметить, что в химической технологии разработано множество эффективных промышленных методов очистки, прежде всего для электроники и атомной промышленности. Разработаны эффективные методы и соответствующее оборудование, которые с успехом можно применить для очистки УНТ. Однако следует отметить, что каждая лишняя стадия будет повышать стоимость процесса.

2. Диспергация УНТ

Равномерное распределение УНТ в керамической формовочной смеси является сложной задачей. Наночастицы УНТ обычно связаны в достаточно прочные агрегаты, которые необходимо разрушить, не повредив сами УНТ. Поскольку в керамических формовочных массах в качестве связки широко применяют полимеры, весьма полезно использовать опыт получения композитов из полимеров, армированных УНТ. Тем более, что в этой области уже достигнуты отличные результаты, подтверждающие, что УНТ имеют высокую удельную поверхность и стремятся ее снизить за счет агрегации. Только что полученные УНТ объединены в агрегаты, которые называют «пучками» и «кластерами». Так, ОУНТ агрегируются в «канаты» или «пучки» («ropes» или «bundles»), состоящие из множества параллельных УНТ [53]. Агрегаты имеют высокую прочность из-за сильных связей Ван-дер-Ваальса. Для разрушения связей между частицами УНТ в агрегатах к ним необходимо подвести энергию, достаточную для их разрыва, но меньшую, чем необходимо для разрушения самих УНТ [54, 55].

Для разрушения агрегатов обычно используют смешивание с реализацией напряжений сдвига [56–62]. После разрушения агрегатов необходимо принимать меры, чтобы предотвратить их реагрегацию. Для этого обычно применяют различные ПАВ, которые препятствуют образованию прочных агрегатов [61]. ПАВ способствуют также диспергации за счет препятствования залечиванию трещин, необходимых для разрушения агрегатов. В табл. 3 приведены механизмы диспергации различных ПАВ [54], сгруппированных по механизмам стабилизации на растворимые в воде или в органических растворителях. ПАВ разделены на 6 групп (А–F). Для разделения УНТ в жидкой среде ПАВ долж-

Таблица 3. Дисперсионные механизмы при использовании различных ПАВ

Механизм стабилизации	Химические связи и соединения		
	гидрофобные	полимеризация при сохранении электронной пары	полимеризация
Электростатическое отталкивание	А Додецилсульфат натрия и родственные соли [65–68]; фосфолипид [69]	В Одноцепочечная ДНК [71, 72]; водорастворимые протеины [73]	С Соли пиреновой кислоты [77, 78]
Стерическое воздействие	Д Тритон X-100, твин 80, твин 20 и додецилсульфат натрия [70]	Е* Поливинилпирролидон (водный, NMP) [74, 75]	Г* Конъюгированные блок-сополимеры [76]; пирен-силоксаны (неполярный органический растворитель) [79]; конъюгированный полимер (полярный органический растворитель) [80]

* Применяют для органических растворителей, остальные — для диспергирования в водном растворе [54].

ны содержать два типа функциональных групп. Одни группы должны присоединяться к стенке УНТ, другие благодаря своим лиофильным свойствам — поворачиваются в сторону окружающей жидкой среды. Эти группы благодаря или заряду и/или стерическому воздействию изолируют отдельные УНТ, не позволяя им агрегироваться. В группы А–С объединены ПАВ, стабилизирующие УНТ благодаря имеющемуся электрическому заряду. Стабильность суспензий обеспечивается дзета-потенциалом комплексов ПАВ/УНТ [63, 64]. Этот механизм проявляется преимущественно в водных растворах, которые имеют высокую диэлектрическую константу. Крупные молекулы сорбируются в суспензиях на поверхности частиц из УНТ и не позволяют им объединиться в прочные агрегаты. Этот механизм стабилизации называют стерическим, он работает не только в водных суспензиях, но и в неводных.

Для ПАВ групп А [65–69] и Д [70] характерно образование мицелл, что значительно повышает устойчивость суспензий. Их молекулы содержат два вида частей: гидрофильные (заряженные) и гидрофобные (незаряженные). Лучший результат был получен при использовании в качестве ПАВ Тритона X-100, худший — додецилсульфата натрия [70]. Гидрофобная часть этих молекул относительно мала, что позволяет присоединять эти блоки к боковым поверхностям УНТ. Группы ПАВ А [70–73] имеют длинные гибкие или полугибкие гидрофобные части (биомолекулы и некоторые полимерные ПАВ). К ним относят поливинилпирролидон, ПВП (см. табл. 3, группа Е) [74, 75]. Эти части могут завернуться вокруг УНТ. При этом аффинные группы молекул ПАВ могут присоединяться к поверхности УНТ с образованием в последствии жестких п-связей (см. табл. 3, группа F) [76–80]. Выбрать ПАВ, подходящий для органических растворителей, значительно сложнее. Однако в качестве органических растворителей недавно были разработаны пиренсилоксаны, являющиеся неполярными органическими растворителями [79].

Для дезагрегации можно использовать мельницы, широко применяемые в технологии керамики для получения высокодисперсных порошков. Так, при получении КМК Si_3N_4 /МУНТ исходные компоненты (90 мас. % Si_3N_4 , 4 мас. % Al_2O_3 , 6 мас. % Y_2O_3 с МУНТ) помещали в дистиллированной воде в атритор и мололи при 4000 об/мин до 5 ч (диски с мешалкой из ZrO_2 и шары для измельчения из ZrO_2 диаметром 1 мм) [81]. При помоле порошок в атриторе загрязнялся ZrO_2 .

При получении композита Al_2O_3 /МУНТ формовочную массу также готовили помолом в мельнице [82]. МУНТ диспергировали в течение 2 ч в диметилформамиде (для увеличения силы сонификации). В полученную дисперсию добавляли нанопорошок Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, Великобритания, гамма-фаза, размер частиц <50 нм, удельная поверхность частиц 35–43 м²/г). Смесь помещали в шаровую мельницу и мололи 8 ч, сушили сначала на воздухе при 75 °С в течение 12 ч, а затем в вакуумной печи при 100 °С в течение 3 сут.

В технологии керамики обычно считают, что ультразвуковая дезагрегация мягче и меньше разрушает частицы, образующие агрегаты. Однако все зависит от мощности ультразвуковой обработки и продолжительности процесса. Длительная и мощная ультразвуковая обработка может приводить к разрушению УНТ. Так, после длительной обработки ультразвуком МУНТ их длина уменьшается примерно на 1/3 первоначальной длины [83], что согласуется с уменьшением электропроводности полимеров, армированных подученными УНТ [84].

Влияние ПАВ сильно зависит от их вида. Так, применение для диспергации УНТ таких ПАВ, как Тергитол [85] или додецилсульфат натрия [86] приводило к разрушению агрегатов и образованию плотной оболочки, окружающей УНТ. Это проявлялось в снижении электропроводности композитов с полимерной матрицей. В то же время применение кремнийорганической смолы (силоксаны) в качестве неполярного органиче-

ского растворителя [79] приводило к повышению электропроводности, видимо, благодаря образованию перколяционного кластера из УНТ [84].

Правильный выбор ПАВ является эффективным способом диспергирования УНТ в различных, прежде всего жидких средах и последующей стабилизации суспензий (предотвращение агрегации УНТ). Эти методы также хорошо отработаны с наличием методик и промышленного оборудования. Лучше выбирать способ получения УНТ, исключающий образование прочных агрегатов. Выбор ПАВ определяется природой поверхности частиц, образующих агрегаты, и жидкой среды, в которой происходит процесс дезагрегации.

3. Модификация поверхности УНТ

Физико-химические процессы, происходящие на поверхности УНТ при их взаимодействии с окружающей средой (например, рассмотренные выше для ПАВ), часто называют модификацией поверхности УНТ. Модификацию применяют в процессе диспергации агрегатов из УНТ и для равномерного распределения УНТ в полимерных матрицах. Эти методы отработаны, в том числе для композитов с углеродными нановолокнами, и особенно важны для формовочных смесей, содержащих большое количество связки (пластичные формовочные массы, и особенно керамические шликеры).

Модификацию поверхности проводят в различных средах (жидкость, газ или плазма). Модификация поверхности улучшает взаимодействие между поверхностью УНТ и полимером [87]. Необходимые данные можно найти в работах по получению композиционных материалов с матрицей из полимеров, армированных УНТ. Предлагается выделять два вида функционализации — нековалентная функционализация и ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ [88]. При нековалентной функционализации применяют ПАВ, о чем было сказано выше [89], и полимеризационные техники (ПТ) [91]. Эти методы позволяют УНТ сохранить свои свойства, но обеспечивают относительно небольшое сцепление с окружающим полимером. Ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ обеспечивает их более эффективное взаимодействие с окружающими полимерами [87, 92]. Однако химическое взаимодействие с поверхностью УНТ изменяет их свойства. Механические свойства при этом могут не только улучшаться, но и ухудшаться [93].

Перспективной является модификация при обработке плазмой поверхности УНТ [93]. Этот способ не создает загрязнений и позволяет наносить на поверхность УНТ широкий спектр различных функциональных групп, изменяя применяемые газы и параметры плазмы. Воз-

действие плазмы вызывает разрушение связей С–С и образование активных центров для связывания функциональных групп на поверхности УНТ. Используя мономеры в плазме, можно создать еще более прочное покрытие на поверхности УНТ. Создание такого покрытия облегчает последующую диспергацию агрегатов УНТ. Для сохранения УНТ предложено в плазме готовить активные радикалы, а взаимодействие с УНТ проводить вне пространства, занимаемого плазмой. Ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ используют в качестве инициатора полимеризации для получения наногибридных покрытий, которые можно вводить в полимерные матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены способы подготовки образцов из УМТ для изготовления формовочной массы. Все заготовки после получения имеют загрязнения из катализаторов и углеродсодержащих отходов, которые можно удалить различными физико-химическими методами. Как наночастицы (причем часто получаемые при высоких температурах), УНТ легко объединяются в агрегаты разной прочности. Для предотвращения образования и разрушения полученных прочных агрегатов применяют ПАВ. Технология и оборудование также достаточно хорошо отработаны. Их широко применяют при использовании углеродных волокон для изготовления различных углеродных материалов с матрицами из полимеров. Для модификации поверхности УНТ применяют различные соединения. Эти работы сейчас широко проводят в органической химии и при получении композитов с полимерными матрицами.

Таким образом, многие методы послеобжиговой обработки свежеприготовленных УНТ (одностенных и многостенных) отработаны. Очистка исходных УНТ и поверхностная модификация их поверхности должны способствовать диспергации и равномерному распределению УНТ в связке и, соответственно, в формовочной смеси и изделии из КМК. Однако при неправильном выборе добавок и методов их применения все это может приводить к ухудшению важных свойств УНТ. Проблема еще и в том, что применение любого из описанных методов, несомненно, будет повышать стоимость всей технологии КМК. Поэтому для массовых технологий необходимо уменьшать объем этих стадий за счет совершенствования технологии производства УНМ, делать сами технологии послеобжиговой обработки УНМ более дешевыми и по технологичности, и по применяемому оборудованию.

Работа выполнена в соответствии с договором ФЦП Договор № 26.02-ИП-1/2017. Разработка

технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов с улучшенными электрофизическими и термо-механическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности.

Библиографический список

1. **Бакунов, В. С.** К вопросу об анализе структуры в керамике / В. С. Бакунов, А. В. Беляков // Неорг. материалы. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 243–248.

Bakunov, V. S. Analysing the structure of ceramics / V. S. Bakunov, A. V. Belyakov // Inorganic Mater. — 1996. — Vol. 32, № 2. — P. 220–222.

2. **Yuca, N.** Thermal and electrical properties of carbon nanotubes purified by acid digestion / N. Yuca, N. Karatepe, F. Yakuphanoglu [et al.] // International Scholarly and Scientific Research & Innovation. — 2011. — Vol. 5, № 7. — P. 484–489.

3. **Haddon, R. C.** Purification and separation of carbon nanotubes / R. C. Haddon, J. Sippel, A. G. Rinzier [et al.] // MRS Bulletin. — 2004. — Vol. 29, № 4. — P. 252–259.

4. **Park, J.** Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes / J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj [et al.] // J. Mater. Chem. — 2006. — Vol. 16, № 2. — P. 141–154.

5. **Hou, P. X.** Purification of carbon nanotubes / P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng // Carbon. — 2008. — Vol. 46, № 15. — P. 2003–2025.

6. **Zeng, Y.** Photochemical vapor generation for removing nickel impurities from carbon nanotubes and its real-time monitoring by atomic fluorescence spectrometry / Y. Zeng, C. Zheng, X. Hou [et al.] // Microchem. J. — 2014. — Vol. 117, № 11. — P. 83–88.

7. **Qiu, H.** Diameter-selective purification of carbon nanotubes by microwave-assisted acid processing / H. Qiu, Y. Maeda, T. Akasaka [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2012. — Vol. 96. — P. 182–186.

8. **Petech, U.** Removal of metal particles from carbon nanotubes using conventional and microwave methods / U. Petech, A. Narkiewicz, A. Kaczmarek [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2014. — Vol. 136. — P. 105–110.

9. **Saifuddin, N.** Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. Hindawi Publishing Corporation / N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah // J. Chem. — 2013. — Vol. 2013. — Article ID 676815. — P. 18.

10. **Dillon, A.** A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials / A. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones [et al.] // Adv. Mater. — 1999. — Vol. 11. — P. 1354–1356.

11. **Borowiak-Palen, E.** Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation / E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 363, № 5/6. — P. 567–572.

12. **Chattopadhyay, D.** Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes / D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 7. — P. 985–988.

13. **Chiang, I. W.** Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) / I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 35. — P. 8297–8301.

14. **Chiang, I. W.** Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes / I. W. Chiang, B. E. Brinson,

R. E. Smalley [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 6. — P. 1157–1161.

15. **Harutyunyan, A. R.** Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles / A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2002. — Vol. 106, № 34. — P. 8671–8675.

16. **Farkas, E.** Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography / E. Farkas, M. E. Anderson, Z. Chen [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 363, № 1/2. — P. 111–116.

17. **Moon, J. M.** High-yield purification process of single-walled carbon nanotubes / J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 24. — P. 5677–5681.

18. **Huang, S.** Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nano-tubes / S. Huang, L. Dai // J. Phys. Chem. B. — 2002. — Vol. 106, № 14. — P. 3543–3545.

19. **Xiang, P. H.** Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method / P. H. Xiang, C. Liu, Y. Tong [et al.] // J. Mater. Res. — 2001. — Vol. 16, № 9. — P. 2526–2529.

20. **Kajiura, H.** High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot / H. Kajiura, S. Tsutsui, H. Huang [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 364, № 5/6. — P. 586–592.

21. **Hajime, G.** Method of purifying single wall carbon nanotubes from metal catalyst impurities / G. Hajime, F. Terumi, F. Yoshiya [et al.] // Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha. Minatoku. Japan. — 2002.

22. **Hu, H.** Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes / H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2003. — Vol. 107, № 50. — P. 13838–13842.

23. **Jeong, T.** A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas / T. Jeong, W. Y. Kim, Y. B. Hahn // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 344, № 1/2. — P. 18–22.

24. **Fang, H. T.** Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation / H. T. Fang, C. G. Liu, C. Liu [et al.] // Chem. Mater. — 2004. — Vol. 16, № 26. — P. 5744–5750.

25. **Unger, E.** Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification / E. Unger, A. Graham, F. Kreupl [et al.] // Current Applied Physics. — 2002. — Vol. 2, № 1. — P. 107–111.

26. **Nepal, D.** A facile and rapid purification method for single-walled carbon nanotubes / D. Nepal, D. S. Kim, K. E. Geckeler // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 3. — P. 660–662.

27. **Jia, H.** Centrifugal purification of chemically modified single-walled carbon nanotubes / H. Jia, Y. Lian, M. O. Ishitsuka [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2005. — Vol. 6. — P. 571–581.

28. **Yu, H.** Separation of mixed SWNTs and MWNTs by centrifugal force an experimental study / H. Yu, Y. Qu, Z. Dong [et al.] // In Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 07). — August 2007. — P. 1212–1216.

29. **Li, J. Y.** A simple purification for single-walled carbon nanotubes / J. Y. Li, Y. F. Zhang // Physica E. — 2005. — Vol. 28, № 3. — P. 309–312.

30. **Houjin, H.** Sony Corporation Japan / H. Houjin, S. Masashi, Y. Atsuo [et al.] // 2001. — JP107130245812 35-20020613 WO P 7-12.

31. **Bandow, S.** Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration / S. Bandow, A. M. Rao, K. A.

- Williams [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101, № 44. — P. 8839–8842.
32. **Shelimov, K. B.** Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration / K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1998. — Vol. 282, № 5/6. — P. 429–434.
33. **Korneva, G.** Carbon nanotubes loaded with magnetic particles / G. Korneva, H. H. Ye, Y. Gogotsi [et al.] // Nano Lett. — 2005. — Vol. 5, № 5. — P. 879–884.
34. **Wiltshire, J. G.** Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution / J. G. Wiltshire, L. J. Li, A. N. Khlobystov [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 6. — P. 1151–1155.
35. **Thien-Nga, L.** Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles / L. Thien-Nga, K. Hernadi, E. Ljubivic [et al.] // Nano Lett. — 2002. — Vol. 2, № 12. — P. 1349–1352.
36. **Martínez, M. T.** Microwave single walled carbon nanotubes purification / M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito [et al.] // Chem. Commun. — 2002. — № 9. — P. 1000, 1001.
37. **Vázquez, E. V.** Microwave-assisted purification of HIPCO carbon nanotubes / E. V. Vázquez, V. Georgakilas, M. Prato // Chem. Commun. — 2002. — № 20. — P. 2308, 2309.
38. **Ma, J.** Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and non-destructive approach / J. Ma, J. N. Wang // Chem. Mater. — 2008. — Vol. 20, № 9. — P. 2895–2902.
39. **Pifferi, V.** Multi-walled carbon nanotubes (MWYHT) modified electrodes: Effect of purification and functionalization on the electroanalytical performances / V. Pifferi, G. Cappelletti, C. Di Bari [et al.] // Electrochim. Acta. — 2014. — Vol. 146, № 10. — P. 403–410.
40. **Bortolamiol, T.** Double-walled carbon nanotubes: quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening / T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.-M. Galibert [et al.] // Carbon. — 2014. — Vol. 78, № 11. — P. 79–90.
41. **Colomer, J. F.** Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes / J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems [et al.] // Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — Vol. 94. — P. 3753–3758.
42. **Suzuki, T.** Purification of single-wall carbon nanotubes by using high-pressure micro reactor / T. Suzuki, S. Inoue, Y. Ando // Diamond Relat. Mater. — 2008. — Vol. 17, Iss. 7–10. — P. 1596–1599.
43. **Chungchamroenkit, P.** Residue catalyst support removal and purification of carbon nano-tubes by NaOH leaching and froth flotation / P. Chungchamroenkit, S. Chavadej, U. Yanatatsaneejit [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2008. — Vol. 60, Iss. 2. — P. 206–214.
44. **Raymundo-Piñero, E.** A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes / E. Raymundo-Piñero, T. Cacciaguerra, P. Simon [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 412. — P. 184–189.
45. **Delpeux, S.** High yield carbon nanotubes from the catalytic decomposition of acetylene on in-situ formed Co nanoparticles / S. Delpeux, K. Szostak, E. Frackowiak [et al.] // J. Nanosci. Nanotec. — 2002. — Vol. 2. — P. 481–484.
46. **Raymundo-Picero, E.** KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization / E. Raymundo-Picero, P. Azans, T. Cacciaguerra [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 4. — P. 786–795.
47. **Barkauskas, J.** A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane / J. Barkauskas, I. Stankevičienė, A. Selskis // Sep. Purif. Technol. — 2010. — Vol. 71, Iss. 3. — P. 331–336.
48. **King, S. G.** Highly aligned arrays of super resilient carbon nanotubes by steam purification / S. G. King, L. McCafferty, V. Stolojan [et al.] // Carbon. — 2015. — Vol. 84, № 3. — P. 130–137.
49. **Bu, Y. Y.** Industrial compatible re-growth of vertically aligned multiwall carbon nanotubes by ultrafast pure oxygen purification process / Y. Y. Bu, K. Hou, D. Engstrom // Diamond Relat. Mater. — 2011. — Vol. 20, Iss. 5/6. — P. 746–751.
50. **Ling, X.** The effect of different order of purification treatments on the purity of multi-walled carbon nanotubes / X. Ling, Y. Wei, L. Zou [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2013. — Vol. 276, № 1. — P. 159–166.
51. **Ikazaki, F.** Chemical purification of carbon nanotubes by use of graphite-intercalation compounds / F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida [et al.] // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 8. — P. 1539–1542.
52. **Chen, Y. J.** Purification and opening of carbon nanotubes via bromination / Y. J. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin [et al.] // Adv. Mater. — 1996. — Vol. 8, № 12. — P. 1012–1015.
53. **Harris, P. J. F.** Carbon nanotube composites / P. J. F. Harris // Int. Mater. Rev. — 2004. — Vol. 49, № 1. — P. 31–43.
54. **Huang, Y. Y.** Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // Polymers. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 275–295.
55. **Premkuma, T.** Nanotube dispersion: carbon nanotubes in the liquid phase: addressing the issue of dispersion / T. Premkuma, R. Mezzenga, K. E. Geckeler // Small. — 2012. — Vol. 8. — P. 1299–1313.
56. **Andrews, R.** Fabrication of carbon multi-wall nanotube/polymer composites by shear mixing / R. Andrews, D. Jacques, M. Minot [et al.] // Macromol. Mater. Eng. — 2002. — Vol. 287. — P. 395–403.
57. **Park, J. H.** Carbon nanotube composite: Dispersion routes and field emission parameters / J. H. Park, P. S. Alegaonkar, S. Y. Jeon [et al.] // Compos. Sci. Technol. — 2008. — Vol. 68. — P. 753–759.
58. **Wichmann, M. H. G.** Multi-wall carbon nanotube/epoxy composites produced with a masterbatch process / M. H. G. Wichmann, J. Sumeth, B. Fiedler [et al.] // Mech. Comp. Mater. — 2006. — Vol. 42. — P. 395–406.
59. **Huang, Y. Y.** Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymers / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // Int. J. Mater. Form. — 2008. — Vol. 1. — P. 63–74.
60. **Huang, Y. Y.** Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission / Y. Y. Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev // Adv. Mater. — 2009. — Vol. 21. — P. 3945–3948.
61. **Yamamoto, Y.** Improved bath sonication method for dispersion of individual single-walled carbon nanotubes using new triphenylene-based surfactant / Y. Yamamoto, Y. Miyauchi, J. Motoyanagi [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 2008. — Vol. 47. — P. 2000–2004.
62. **Ramasubramaniam, R.** Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications / R. Ramasubramaniam, J. Chen // Appl. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 83. — P. 2928–2930.

63. **Russel, W. B.** Colloidal dispersions / W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter. — Cambridge and New York : Cambridge University Press, 1989. — XVIII. — 525 p.
64. **Sun, Z.** Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: Dispersion quality and its correlation with zeta potential / Z. Sun, V. Nicolosi, D. Rickard [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — Vol. 112. — P. 10692–10699.
65. **Bonard, J. M.** Purification and size-selection of carbon nanotubes / J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat [et al.] // *Adv. Mater.* — 1997. — Vol. 9. — P. 827–831.
66. **Islam, M. F.** High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nano-tubes in water / M. F. Islam, E. Rojas, E. M. Bergey [et al.] // *Nano Lett.* — 2003. — Vol. 3. — P. 269–273.
67. **Li, S.** Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics simulation study / S. Li, D. Daniel Blankschtein // *J. Phys. Chem.* — 2010. — Vol. 114. — P. 15616–15625.
68. **Liu, Z.** Preparation of carbon nanotube bioconjugates for biomedical applications / Z. Liu, S. M. Tabakman, Z. Chen [et al.] // *Nat. Protoc.* — 2009. — Vol. 4. — P. 1372–1381.
69. **Wu, Y.** Coating single-walled carbon nanotubes with phospholipids / Y. Wu, J. A. S. Hudson, Q. Lu [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2006. — Vol. 110. — P. 2475–2478.
70. **Rastogia, R.** Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants / R. Rastogia, R. Kaushala, S. K. Tripathi [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* — 2008. — Vol. 328. — P. 421–428.
71. **Zheng, M.** DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes / M. Zheng, A. Jagota, E. Semke [et al.] // *Nat. Mater.* — 2003. — Vol. 2. — P. 338–342.
72. **Tu, X.** DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes / X. Tu, S. Manohar, A. Jagota [et al.] // *Nature*. — 2009. — Vol. 460. — P. 250–253.
73. **Karajanagi, S. S.** Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes / S. S. Karajanagi, H. Yang, P. Asuri [et al.] // *Langmuir*. — 2006. — Vol. 22. — P. 1392–1395.
74. **O'Connell, M. J.** Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping / M. J. O'Connell, P. B. Boul, L. M. Ericson [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 342. — P. 265–271.
75. **Hasan, T.** Stabilization and «debundling» of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP) / T. Hasan, V. Scardaci, P. H. Tan [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. — 2007. — Vol. 111. — P. 12594–12602.
76. **Zou, J. H.** Dispersion of pristine carbon nanotubes using conjugated block copolymers / J. H. Zou, L. W. Liu, H. Chen [et al.] // *Adv. Mater.* — 2008. — Vol. 20. — P. 2055–2060.
77. **Christian, E.** Interactions in single wall carbon nanotubes/pyrene/porphyrin nanohybrids / E. Christian, G. M. A. Rahman, N. Jux [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — Vol. 128. — P. 11222–11231.
78. **Nakashima, N.** Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion / N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami // *Chem. Lett.* — 2002. — Vol. 31. — P. 638, 639.
79. **Ji, Y.** Polysiloxane surfactants for the dispersion of carbon nanotubes in non-polar organic solvents / Y. Ji, Y. Y. Huang, A. R. Tajbakhsh [et al.] // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25. — P. 12325–12331.
80. **Chen, J.** Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers / J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2002. — Vol. 124. — P. 9034–9035.
81. **Bala'zsi, C.** Development of CNT/Si₃N₄ composites with improved mechanical and electrical properties / C. Bala'zsi, B. Fe'nyi, N. Hegman [et al.] // *Composites. Part B: Engineering*. — 2006. — Vol. 37. — P. 418–424.
82. **Inam, F.** Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by spark plasma sintering / F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30. — P. 153–157.
83. **Huang, Y. Y.** Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission / Y. Y. Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev // *Adv. Mater.* — 2009. — Vol. 21. — P. 3945–3948.
84. **Huang, Y. Y.** Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // *Polymers*. — 2012. — Vol. 4. — P. 275–295.
85. **Cui, S.** Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing / S. Cui, R. Caneta, A. Derrea [et al.] // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41. — P. 797–809.
86. **Zhang, Q.** Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique / Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen [et al.] // *Carbon*. — 2006. — Vol. 44. — P. 778–785.
87. **Hirsch, A.** Functionalization of carbon nanotubes / A. Hirsch, O. Vostrowsky // *Top. Curr. Chem.* — 2005. — Vol. 245. — P. 193–237.
88. **Ruelle, B.** Surface treatment of carbon nanotubes using plasma technology / B. Ruelle, C. Bittencourt, P. Dubois. — P. 474–505. In Banerjee R., Manna I. *Ceramic nanocomposites*. Woodhead : Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. 2013. — 596 p.
89. **Hirsch, A.** Functionalization of single-walled carbon nanotubes / A. Hirsch // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2002. — Vol. 41. — P. 1853–1859.
90. **Liu, P.** Modifications of carbon nanotubes with polymers / P. Liu // *Eur. Polym. J.* — 2005. — Vol. 41. — P. 2693–2703.
91. **Bonduel, D.** Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites / D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre [et al.] // *Chem. Commun.* — 2005. — P. 781–783.
92. **Thostenson, E.** Nanocomposites in context / E. Thostenson, C. Li, T. W. Chou // *Compos. Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 65. — P. 491–516.
93. **Fu, K.** Defunctionalization of functionalized carbon nanotubes / K. Fu, W. Huang, Y. Lin [et al.] // *Nano Lett.* — 2001. — Vol. 1, № 8. — P. 439–441. ■

Получено 20.11.18
© А. В. Беляков, 2019 г.

К. т. н. В. П. Тарасовский (✉), А. А. Августов, к. т. н. А. Ю. Омаров,
В. В. Рыбальченко, к. т. н. А. А. Васин, к. т. н. А. В. Смирнов, д. т. н. А. Д. Шляпин

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»,
Москва, Россия

УДК 620.22-419

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗНЫХ МАРОК И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучены порошки оксида алюминия фирмы Almatiss GmbH (Германия) марок CL 370, CT 1200 SG и CT 3000 SG для определения возможности получения из них изделий методом горячего литья под давлением. Экспериментально определены параметры технологии изготовления изделий. По выбранной технологии из порошков получены керамические материалы, изучены их свойства. Изделия на их основе переданы заказчикам для проведения промышленных испытаний.

Ключевые слова: оксид алюминия, фракционный состав, алюмооксидная керамика, литейная способность.

Выпускаемые в настоящее время в России промышленные порошки оксида алюминия (ГК, Г-ОО и др.), получаемые по методу Байера [1], содержат в своем составе много щелочных элементов [2]. Напрямую использовать их для изготовления изделий электротехнического назначения без предварительной очистки становится все сложнее, так как требования к свойствам этих изделий возрастают. Используемые в настоящее время способы очистки являются очень энергозатратными [3]. Цель данной работы — оценка возможности применения порошков, выпускаемых в промышленном масштабе фирмой Almatiss GmbH (Германия), для изготовления из них керамических изделий электротехнического назначения сложной конфигурации методом горячего литья под давлением. Физико-технические характеристики порошков оксида алюминия, выбранных для проведения исследований, представлены в табл. 1.

Удельную поверхность и средний размер частиц порошка определяли на приборе ПСХ-10А (табл. 2). Работа прибора основывается на определении газопроницаемости по уравнению Козени и Кармана [5]. Распределение частиц порошков по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц марки Analysette 22 фирмы Frith GmbH, Германия (табл. 3).

При промышленной переработке порошка важными являются его реологические свойства

(текучесть, слеживаемость и т. д.). На первом этапе исследования реологические свойства порошков (см. табл. 3) определяли статическим методом по методикам измерения, описанным в работах [6, 7]. При этом диаметр выходного от-

Таблица 1. Физико-технические свойства порошков оксида алюминия по данным фирмы Almatiss GmbH [4]

Параметр	Порошок марки		
	CL 370	CT 1200 SG	CT 3000 SG
Удельная поверхность, м ² /г	2,6	2,1	7,5
Размер частиц, мкм:			
D_{50}	1,8	1,3	0,5
D_{90}	5,0	3,2	2,0
Химический состав, мас. %:			
Al ₂ O ₃	99,7	99,7	99,8
Na ₂ O	0,10	0,06	0,03
Fe ₂ O ₃	0,03	0,02	0,015
SiO ₂	0,03	0,05	0,015
CaO	0,02	0,04	0,015
MgO	—	0,07	0,040
Плотность, г/см ³ :			
после прессования	2,42	2,38	2,25
при $P_{уд} = 90$ МПа			
после обжига	3,94	3,92	3,90
Температура обжига, °C	1670	1670	1540
Линейная усадка, %	13,7	15,6	16,8

Таблица 2. Результаты гранулометрического анализа порошков оксида алюминия (получены на приборе ПСХ-10А)

Порошок марки	Удельная поверхность, см ² /г	Средний размер частиц, мкм
CL 370	6274	2,4
CT 1200 SG	5714	2,6
CT 3000 SG	7338	2,0



В. П. Тарасовский
E-mail: ceramics2013@mail.ru

Таблица 3. Результаты гранулометрического анализа порошков оксида алюминия (получены на лазерном анализаторе частиц Analysette 22)

Параметр	Порошок марки		
	CL 370	СТ 1200 SG	СТ 3000 SG
Удельная поверхность, см ³ /см ²	78720	52212	144916
Размер частиц, мкм:			
D_{10}	0,2	0,8	0,2
D_{50}	2,5	1,8	0,6
D_{90}	9,3	2,7	1,9
Средний размер частиц, мкм	3,8	1,7	0,8

верстия воронки составлял 5 мм, а количество порошка, используемого для проведения одного измерения, составляло 10 см³. Для получения «плотнейшей» упаковки выбранных для исследования порошков необходимо высокоэнергетическое воздействие на них.

Измерить текучесть и угол естественного откоса порошка статическим методом невозможно, так как порошок зависал в воронке. В связи с этим на втором этапе исследований реологические свойства порошков определяли динамическим методом на приборе REVOLUTION фирмы Mercury Scientific Inc. (США). Принцип действия этого прибора заключается в скоростной съемке и оценке поведения порошка во время вращения барабана с заданной частотой. Во время вращения барабана цифровая камера позволяет производить съемку изображения порошка. В процессе вращения барабан поднимает массу порошка на определенный угол. В некоторый момент времени происходит «сход лавины» (части порошка) под действием собственного веса. Объем лавины, угол, под которым она падает, ее потенциальная энергия и другие геометрические и энергетические параметры связаны с реологическими свойствами порошка (табл. 5).

Максимальную энергию (11,5 мДж) перед сходом лавины имеет порошок марки СТ 1200 SG. Эта характеристика показывает, какую необходимо приложить силу (энергию) для преодоления внутренних сил трения и придания порошку подвижности. Для порошков марок CL 370 и СТ 3000 SG данное значение гораздо ниже и колеблется в интервале от 7,4 до 8 мДж. Максимальный угол перед сходом лавины (70 град)

Таблица 4. Реологические свойства порошков (статический метод определения)

Порошок марки	Насыпная плотность порошка, г/см ³	
	при свободной засыпке	после воздействия виброколебаний*
CL 370	0,70	1,39
СТ 1200 SG	1,04	1,72
СТ 3000 SG	1,00	1,36

* Амплитуда 0,5 мм, частота 50 Гц, продолжительность 60 с.

Таблица 5. Реологические свойства порошков (динамический метод определения)

Параметр	Порошок марки		
	CL 370	СТ 1200 SG	СТ 3000 SG
Максимальная энергия порошка перед сходом лавины, мДж	8,0	11,5	7,4
Максимальный угол перед сходом лавины, град	61,0	69,8	62,8
Угол порошка после схода лавины, град	42,2	50,6	43,2
Динамическая плотность порошка, г/см ³	1,02	1,14	1,02

также характерен для порошка марки СТ 1200 SG. Для порошков марок CL 370 и СТ 3000 SG данное значение составляет от 62 до 63 град. Таким образом, для переработки порошка марки СТ 1200 SG необходимо затратить больше энергии, чем при переработке порошков CL 370 и СТ 3000 SG.

Микроструктуру порошков исследовали на растровом электронном микроскопе Versa 3D LowVac фирмы FEI, США (рис. 1). Порошок марки CL 370 состоит из больших кусков неправильной формы с гладкой поверхностью, где средний размер одной группы частиц составляет 4 мкм, и большого количества мелких частиц со средним размером 0,4 мкм. Порошок марки СТ 1200 SG состоит из частиц неправильной формы с относительно сглаженной поверхностью, средний размер частиц составляет 1,2 мкм. Порошок марки СТ 3000 SG представляет собой рыхлые агломераты, сложенные отдельными частицами сложной формы со средним размером 500 нм.

Образцы для проведения исследований свойств керамики из порошков оксида алюминия (диски диаметром 20 и высотой 5 мм, ба-

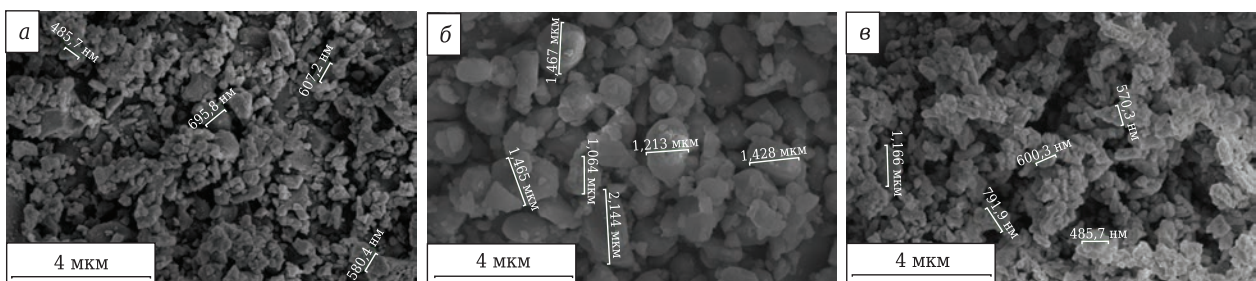


Рис. 1. Микроструктура порошков оксида алюминия марок CL 370 (а), СТ 1200 SG (б) и СТ 3000 SG (в)

лочки размерами 5×5×45 мм) готовили методом горячего литья под давлением. Для изготовления шликера в качестве временного технологического связующего (ВТС) использовали термопластичную связку марки ТПС-22, разработанную в Центре коллективного пользования «Научное оборудование в машиностроении» (ЦКП НТМ). Перед приготвлением шликера порошки сушили до постоянства массы в сушильном шкафу (SNOL 24/200) при 110–120 °С с предельно допустимым отклонением ±5 °С в течение 2 ч. Порошок смешивали со связующим в стакане из нержавеющей стали на водяной бане при температуре воды 90 °С, равномерно пере-

мешивая до образования жидкотекучей смеси. Вязкость шликера определяли ротационным вискозиметром Fungilab Premium фирмы Fungilab (Испания). Литейную способность определяли с помощью прибора ПЛС-1 [7]. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Отработку параметров технологического процесса (табл. 7) и изготовления образцов проводили на установке горячего шликерного литья марки УГШЛ (ЗАО «Экон», Россия). Удаление ВТС из полуфабрикатов образцов проводили на воздухе в муфельной печи СНОЛ-3,5 (Россия). Перед удалением ВТС образцы помещали в капсуль из корундовой керамики и засыпали порошком глинозема марки Г 00, капсуль закрывали крышкой. Режим удаления ВТС: скорость нагрева до 300 °С — 20 град/ч, выдержка 4 ч; скорость нагрева до 1200 °С — 50 град/ч, выдержка 2 ч; охлаждение капсуля с печью до 100 °С. В табл. 8 представлены физико-технические свойства образцов после удаления ВТС.

Образцы обжигали в электропечи сопротивления ТК.15-1750.1Ф (ЗАО «Термокерамика», Россия) при 1600 °С (скорость подъема температуры 200 °С/ч, время изотермической выдержки при максимальной температуре 2 ч). Охлаждение образцов осуществляли вместе с печью до 100 °С. Свойства образцов представлены в табл. 9, микроструктура показана на рис. 2.

Образцы из порошка марки СТ 1200 SG имеют минимальную открытую пористость и максимальный предел прочности при сжатии. Электросопротивление образцов, измеренное на приборе марки Insulation tester 1507 фирмы Fluke (Китай), составляло больше 10¹¹ Ом·м. Образцы керамики из порошка марки СТ 1200 SG характеризуются плотной спекшейся структурой. Похожую структуру имеют и образцы керамики из порошка марки CL 370. В структуре керамики из порошка марки СТ 3000 SG видно присутствие внутрикристаллических пор. Мож-

Таблица 6. Физико-технические свойства шликера из порошков оксида алюминия

Порошок марки	Содержание ВТС шликера, мас. %	Вязкость шликера при 75 °С, мПа·с	Литейная способность шликера (T = 75 °С, P = 2,2 атм), мм
CL 370	10	41256	95
СТ 1200 SG	12	48989	90
СТ 3000 SG	14	49021	89

Таблица 7. Технические параметры шликера для изготовления изделий из порошков оксида алюминия

Параметр	Порошок марки		
	CL 370	СТ 1200 SG	СТ 3000 SG
Рабочая температура шликера, °С	74–76	84–86	84–86
Температура литника, °С	74–76	84–86	84–86
Максимальное давление при формовании, атм	2,2	3,1	2,9

Таблица 8. Физико-технические свойства образцов керамики после удаления ВТС

Образец из порошка марки	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
CL 370	45,2	2,11
СТ 1200 SG	36,5	2,45
СТ 3000 SG	42,2	2,30

Таблица 9. Физико-технические свойства образцов керамики

Образец из порошка марки	Общая усадка, %	Пористость, %		Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Электрическое сопротивление, Ом·м
		открытая	общая			
CL 370	10,58	8,37	10,53	3,53	950±25	>10 ¹¹
СТ 1200 SG	12,73	2,48	3,92	3,83	1030±25	>10 ¹¹
СТ 3000 SG	12,46	2,93	6,54	3,72	1020±25	>10 ¹¹

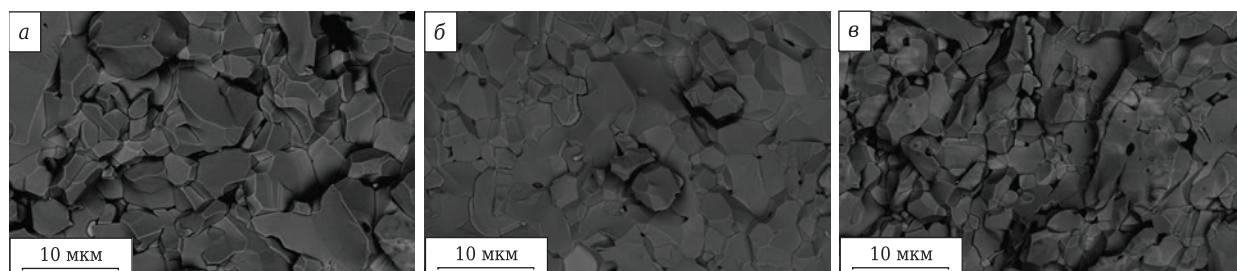


Рис. 2. Микроструктура (со скола) керамики из порошков марок CL 370 (а), СТ 1200 SG (б) и СТ 3000 SG (в)

но предположить, что режим обжига, который был использован для получения образцов, не является для этого типа керамики оптимальным.

Из исследованных порошков были изготовлены разные изделия (рис. 3) и переданы заказчику для проведения промышленных испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы порошки оксида алюминия марок CL 370, СТ 1200 SG и СТ 3000 SG, которые при сравнительно одинаковом гранулометрическом составе имеют различные реологические свойства. Определены свойства шликера из порошков данных марок и технологические параметры формования изделий методом горячего литья под давлением. Установлено, что все исследованные порошки можно использовать для изготовления изделий сложной формы электро-технического назначения. Изделия для проведения промышленных испытаний переданы заказчику.

Библиографический список

1. Мальц, Н. С. Новое в производстве глинозема по схемам Байер-спекания / Н. С. Мальц. — М. : Металлургия, 1989. — 176 с.
2. ГОСТ 30559–98. Глинозем неметаллургический. Технические условия.
3. Кайнарский, И. С. Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 167 с.
4. Продукция фирмы Almatiss GmbH, Германия. <http://www.almatiss.com/>.



Рис. 3. Образцы изделий из порошков оксида алюминия

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ на выполнение работы «Организация проведения научных исследований» (Номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования ЦКП «Научно-технологии в машиностроении» Московского политехнического университета.

5. Плаченов, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. — Л. : Химия, 1988. — 175 с.
6. ГОСТ 27801–93 (ИСО 903–76). Глинозем. Метод определения насыпной плотности.
7. ГОСТ 25279–93 (ИСО 3953–85). Порошки металлические. Определение плотности после утряски. ■

Получено 02.11.18

© В. П. Тарасовский, А. А. Августов,
А. Ю. Омаров, В. В. Рыбальченко, А. А. Васин,
А. В. Смирнов, А. Д. Шляпин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Thermoprocess 2019 — международная выставка и симпозиум по оборудованию и технологиям термической обработки
25–29 июня 2019 г. Messe Düsseldorf, г. Дюссельдорф, Германия

Тематика

- термическая обработка (обжиг, кальцинация, прокаливание, спекание, агломерация)
- плавка, литье (обработка в жидкой фазе)
- нагрев, термическая и поверхностная обработка
- покрытие, присоединение, соединение
- технологии термической переработки и обезвреживания отходов
- термические процессы под защитным и реакционным газом
- выработка тепла
- термическое оборудование для регенерации ценных веществ и термическое дожигание

www.thermoprocess.de

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 отклик 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>

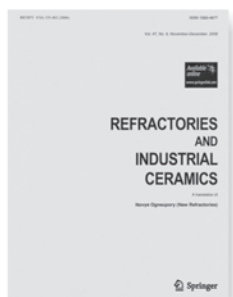
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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

Р. А. Шишкин (✉), В. С. Кудякова, Н. В. Жиренкина

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

УДК 666.3].762.85:661.811

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

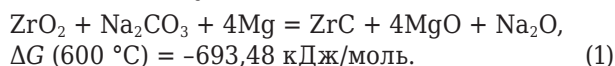
Изучено совместное восстановление оксида циркония и карбоната натрия с образованием карбида циркония. Показано, что при магнийтермии ZrO_2 и Na_2CO_3 восстановление ZrO_2 происходит в диапазоне 600–620 °С, а Na_2CO_3 при 590–610 °С. Термодинамические расчеты и результаты РФА позволили судить о происходящих в процессе синтеза превращениях и образующихся продуктах реакции. Установлено, что использование графита в качестве источника углерода не приводит к образованию ZrC в диапазоне 700–900 °С, в отличие от Na_2CO_3 .

Ключевые слова: совместное восстановление, магнийтермия, карбид циркония ZrC , карбонат натрия Na_2CO_3 , низкотемпературный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов представляют большой интерес для промышленности и являются объектами многочисленных научных исследований благодаря своим физико-химическим свойствам: высокой температуре плавления, химической стабильности и твердости. Благодаря высокой твердости карбид циркония ZrC применяется для нанесения покрытий на сверла и режущие инструменты, а высокая термическая стойкость позволяет применять его как огнеупорное покрытие частиц диоксида урана в ядерных реакторах. Также ZrC является перспективным конструкционным материалом для работы в условиях высоких температур [1].

На настоящее время был разработан ряд методов синтеза карбидов переходных металлов, в том числе ZrC , включающих в себя прямую карбидизацию, карботермическое восстановление, золь-гель синтез, химическое осаждение из газовой фазы, твердофазную реакцию оксидов металлов с органическими соединениями, ультразвуковой химический синтез, термический и электрохимический синтез [2]. В последние годы особый интерес представляют методы совместного восстановления неорганических соединений, содержащих переходный металл и карбонат щелочного или щелочноземельного металла, металлическим магнием [1–7]. Твердофазная реакция получения ZrC может быть записана в следующем виде:



Однако остаются неясными химические превращения, протекающие при совместном восстановлении ZrO_2 и карбоната щелочного металла металлическим магнием. Исследование физико-химических превращений, происходящих в процессе синтеза, позволит не только подобрать оптимальные температуры синтеза, но и отказаться от использования стального автоклава и длительного времени синтеза (8–12 ч), применяемых в таких технологиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали ZrO_2 (ос. ч. 9–2), Na_2CO_3 (х. ч.), порошок металлического магния (МПФ-1, хранящийся в керосине), графит порошкообразный (ГИИ-А).

Порошки для изготовления образцов (см. таблицу) перемешивали в разной пропорции в фарфоровой ступке и помещали в алундовый тигель, в котором проводили синхронный термogravиметрический анализ с дифференциально-сканирующей калориметрией на приборе Sentsys EVO 1600 при нагревании до 1200 °С в атмосфере аргона высшего сорта (99,993 %). Полученные продукты промывали соляной кислотой (0,1 М) и изопропиловым спиртом на фильтре белая лента, после чего сушили в течение 4 ч при 90 °С.

РФА выполняли на дифрактометре Xpert PROMRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром на вторичном пучке при $Cu\ K_{\alpha}$ -излучении с фокусировкой по Брэггу – Брентано. Для расшифровки полученных данных использовали картотеку PDF-2 и специализированную программу полнопрофильного анализа Ритвельда. Морфологию частиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6490LV фир-



Р. А. Шишкин
E-mail: roman.shishkin@urfu.ru

Состав образцов, мол. %

Образец	ZrO ₂	Mg	Na ₂ CO ₃	C
1	33	67	–	–
2	–	67	33	–
3	17	66	17	–
4	17	66	–	17

мы Jeol. Расчеты проводили с помощью программы HSC Chemistry v.6.1, имеющей полную базу современных взаимосогласованных термодинамических данных и позволяющей рассчитывать термодинамические параметры с учетом образования твердых, жидких и газообразных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана термограмма образца 1, который представляет собой смесь ZrO₂ и металлического Mg. При температурах выше 250 °C наблюдается небольшое уменьшение массы (0,30 %), которое может быть связано с удалением адсорбированного на поверхности Mg керосина. Увеличение массы образца в интервале 580–680 °C на 7,22 % может быть связано с взаимодействием металлического Mg с кислородом и азотом, поступающими в систему в качестве примесей газообразного аргона. Это подтверждает и первый пик ярко выраженного

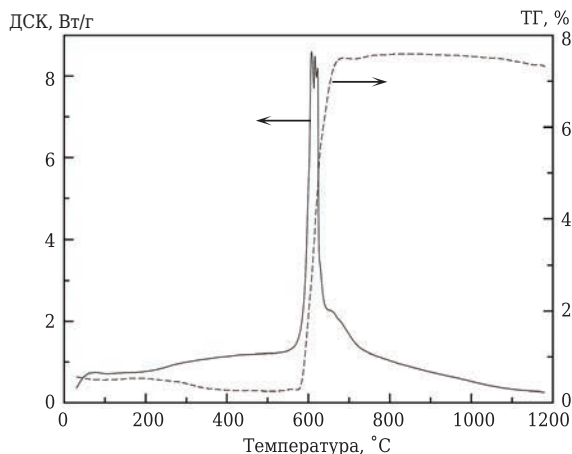
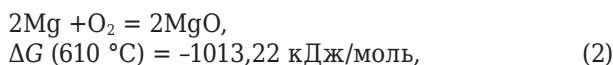
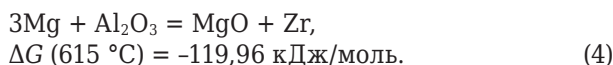


Рис. 1. ТГ–ДСК-термограмма смеси ZrO₂ + Mg (образец 1)

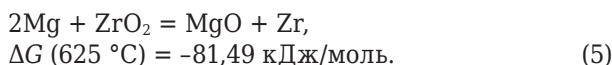
экзотермического процесса, который наблюдается при 607,48 °C (–1652,93 Дж/г):



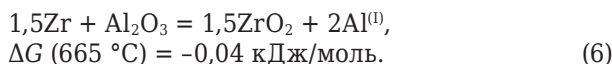
Второй пик зафиксирован при 615,84 °C (–14,46 Дж/г), что можно связать с восстановлением Al₂O₃ (материала тигля) металлическим Mg:



Третий пик — восстановление ZrO₂ металлическим Mg при 623,94 °C (–38,04 Дж/г):



Небольшой экзотермический пик при 661,94 °C (–26,10 Дж/г) может быть связан с дальнейшим восстановлением Al₂O₃ металлическим Zr:



Восстановление ZrO₂ происходит в диапазоне 600–650 °C, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в статье [1].

Образец 2 был проанализирован для изучения процессов восстановления Na₂CO₃ металлическим Mg (рис. 2). При восстановлении Na₂CO₃ наблюдается больше процессов, чем при восстановлении ZrO₂. Первый значимый эндотермический эффект наблюдается при 145,14 °C (135,13 Дж/г) и сопровождается уменьшением массы образца на 1,42 %. Это связано с разрушением кристаллогидрата Na₂CO₃. При дальнейшем нагреве происходит полиморфное превращение Na₂CO₃ из α-модификации в β [8] при 356,03 °C (1,12 Дж/г). Значимый экзотермический эффект, связанный с восстановлением Na₂CO₃, зафиксирован при 594,83 °C (–123,20 Дж/г).

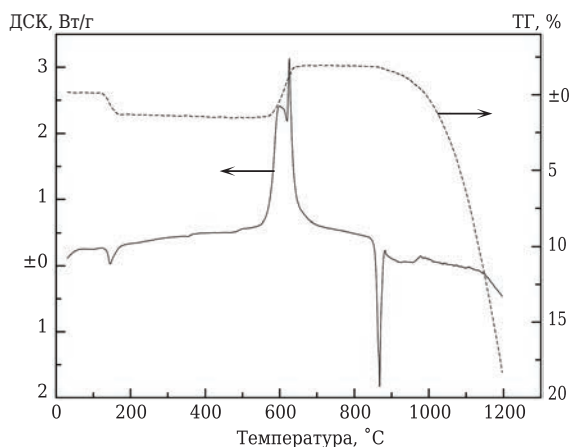
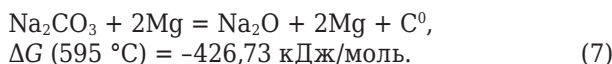


Рис. 2. ТГ–ДСК-термограмма смеси Na₂CO₃ + Mg (образец 2)

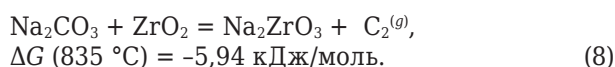


Взаимодействие металлического Mg с примесями газообразного аргона (азотом и кислородом) также было зафиксировано при 625,63 °C (–670,09 Дж/г) и сопровождалось увеличением массы образца на 3,37 %. Плавление непрореагировавшей соды с разложением (убыль массы на 20,11 %) наблюдается при 867,74 °C (143,56 Дж/г), а полиморфное превращение образованного по реакции (7) оксида натрия из β-модификации в α [9] происходит при 924,33 °C (59,47 Дж/г).

Термограмма образца, содержащего ZrO₂, Na₂CO₃ и металлический Mg (образец 3) показана

на рис. 3. Разрушение кристаллогидрата Na_2CO_3 , как и в предыдущем случае, происходит при $144,28^\circ\text{C}$ ($11,38$ Дж/г) с потерей массы образца $0,83\%$.

В отличие от образца 2 наблюдается несколько экзотермических пиков в диапазоне от 580 до 610°C . При $586,29^\circ\text{C}$ ($-42,77$ Дж/г) наблюдается восстановление соды, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее (см. рис. 2). Восстановление ZrO_2 происходит при $609,30^\circ\text{C}$ ($-2,82$ Дж/г), что также согласуется с пиками образца 1 (см. рис. 1). Наиболее ярко выраженный экзотермический пик соответствует побочной реакции взаимодействия металлического Mg с азотом и кислородом, как и в предыдущих образцах, при $622,52^\circ\text{C}$ ($-863,69$ Дж/г), сопровождающейся увеличением массы на $4,07\%$. При $834,64^\circ\text{C}$ ($0,30$ Дж/г) происходит образование цирконата натрия по реакции:



Протекание реакции образования Na_2ZrO_3 подтверждается началом падения массы образца при температурах выше 700°C . Непрореагировавший Na_2CO_3 начинает плавиться при $841,78^\circ\text{C}$ ($13,89$ Дж/г). В диапазоне 700 – 1090°C образец потерял $18,92\%$ своей массы в виде паров CO_2 . Последний эндотермический пик может быть связан с кипением непрореагировавшего металлического Mg при 1093°C ($4,78$ Дж/г).

На дифрактограмме полученного образца (рис. 4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе ZrC, который был образован в результате химической реакции за счет взаимодействия активного углерода, образовавшегося по реакции (7), с металлическим Zr, образовавшимся по реакции (5):



Предположительно, пик, относящийся к образованию ZrC, совпадает с наиболее ярко выраженным экзотермическим пиком побочной реакции горения металлического Mg.

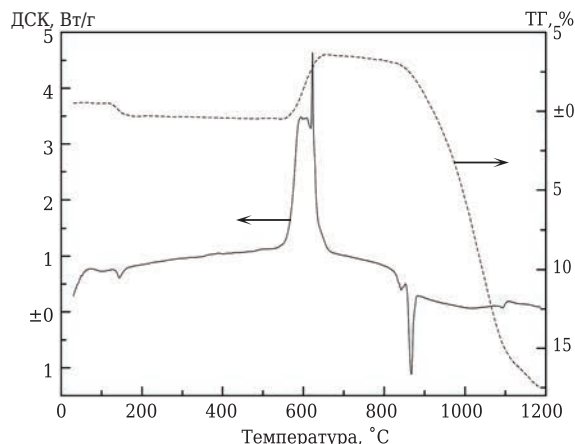


Рис. 3. ТГ–ДСК-термограмма смеси $\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg}$ (образец 3)

Морфология частиц полученного образца была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 5). Частицы представляют собой агломераты размером 5 – 15 мкм с наноструктурированной поверхностью. Форма частиц свидетельствует о том, что они были получены в результате твердофазной реакции.

Термограмма образца 4 (смесь ZrO_2 с металлическим Mg и добавлением графита в качестве источника углерода) показана на рис. 6. Первый экзотермический пик зафиксирован при $609,84^\circ\text{C}$ ($-70,61$ Дж/г), что связано с началом магнийтермии ZrO_2 (5). При $625,42^\circ\text{C}$ ($-1947,53$ Дж/г) происходит окисление металлического Mg, сопровождающееся увеличением массы образца на $12,83\%$. При $637,90^\circ\text{C}$ зафиксирован экзотермический эффект, предположительно связанный с взаимодействием Al_2O_3 с металлическим Mg,

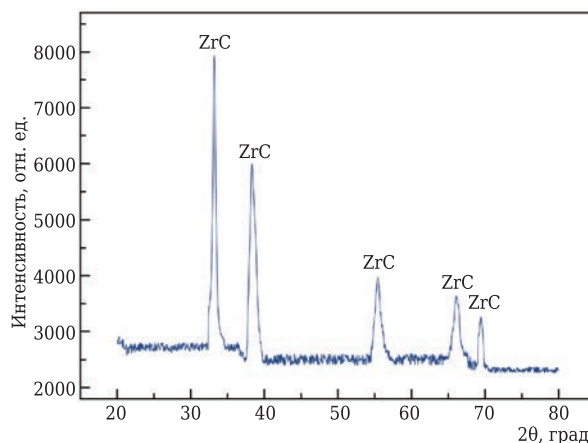


Рис. 4. Дифрактограмма ZrC

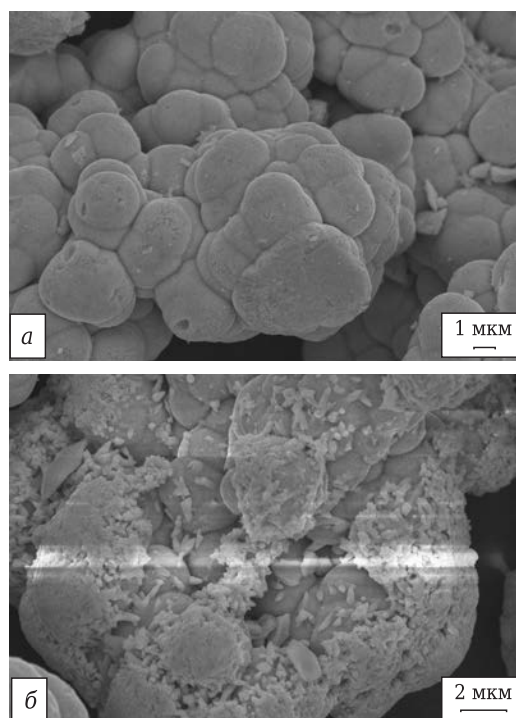


Рис. 5. Морфология частиц полученного ZrC

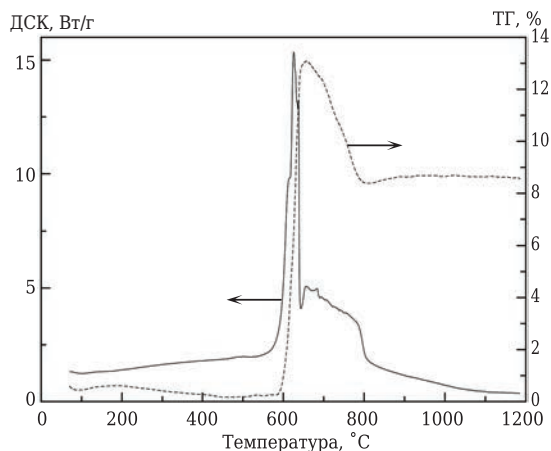


Рис. 6. ТГ–ДСК-термограмма смеси $ZrO_2 + Mg + C$ (образец 4)

как и в образце 1. При дальнейшем повышении температуры начинается уменьшение массы образца, совпадающее с экзотермическим превращением при 653,63 °C (–46,88 Дж/г), являющееся горением графита при взаимодействии с примесью кислорода в газообразном аргоне и образованием монооксида углерода, что и обуславливает падение массы образца на 4,70 %:



Последний экзотермический пик на 684,11 °C (–9,59 Дж/г), как и в образце 1, связан с реакцией восстановления Al_2O_3 цирконием. Дифрактограмма образца 4 не показала присутствие пиков ZrC. Таким образом, для осуществления реакции металлического циркония с графитом необходимы более высокие температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что восстановление ZrO_2 происходит в диапазоне 600–620 °C, а Na_2CO_3 при 590–610 °C. Низкотемпературным методом можно получить дисперсный ZrC, чистый в пределах

РФА при температурах выше 620 °C. Использование порошкообразного графита не приводит к образованию ZrC в диапазоне 20–1200 °C. Результаты ТГ–ДСК-анализа превращений в системе Mg–Zr–C–O, показали, что дисперсный ZrC, чистый в пределах РФА, образуется при ~600 °C за счет взаимодействия углерода, образовавшегося при восстановлении Na_2CO_3 с металлическим Zr, образованным при магнийтермическом восстановлении ZrO_2 . При этом выход реакции близок к 100 %. В качестве источника углерода необходимо использовать именно карбонат щелочного металла (например, соль Na_2CO_3), которая при восстановлении разлагается с образованием активной формы углерода. При использовании в качестве источника углерода порошкообразного графита доминирует реакция его взаимодействия с примесью кислорода в газообразном аргоне с образованием монооксида углерода, а не взаимодействия с металлическим цирконием с образованием карбида.

Установлены наиболее подходящие параметры синтеза ZrC при его совместном восстановлении магнием: диапазон температур синтеза 600–700 °C, при превышении верхней границы которого начинается процесс образования цирконата натрия; в качестве источника углерода необходимо использовать карбонат щелочного металла, например Na_2CO_3 . В результате синтеза образуется ZrC, чистый в пределах РФА. Частицы получаемого карбида представляют собой агломераты размером 5–15 мкм с наноструктурированной поверхностью и могут быть использованы в качестве абразивных материалов.

Исследования проводились в рамках выполнения работ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0200 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI 57816X0200).

Библиографический список

1. Wang, L. Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature / L. Wang, L. Si, Y. Zhu, Y. Qian // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2013. — Vol. 38. — C. 134–136.
2. Rasaki, S. A. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review / S. A. Rasaki, B. Zhang, K. Anbalgam, T. Thomas, M. Yang // Prog. Solid State Chem. — 2018. — Vol. 50. — C. 1–15.
3. Ma, J. Synthesis of nanocrystalline hexagonal tungsten carbide via co-reduction of tungsten hexachloride and sodium carbonate with metallic magnesium / J. Ma, Y. Du // J. Alloys Compd. — 2008. — Vol. 448. — C. 215–218.
4. Ma, J. One simple synthesis route to nanocrystalline tantalum carbide via the reaction of tantalum pentachloride and sodium carbonate with metallic magnesium / J. Ma, Y. Du, M. Wu, M. Pan // Mater. Lett. — 2007. — Vol. 61. — C. 3658–3661.
5. Ma, J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal

- stability / J. Ma, M. Wu, Y. Du [et al.] // Mater. Sci. Eng., B. — 2008. — Vol. 153. — C. 96–99.
6. Ma, J. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) / J. Ma, M. Wu, Y. Du [et al.] // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63. — C. 905–907.
7. Wang, L. Facile one-step solid-state reaction to synthesis of hafnium carbide nanoparticles at low temperature / L. Wang, W. Xi, T. Mei [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2017. — Vol. 125, № 10. — C. 789–791.
8. Dessureault, Y. Coupled phase diagram/thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates and sulfates of lithium, sodium, and potassium / Y. Dessureault, A. D. Pelton // J. Electrochem. Soc. — 1990. — Vol. 9, № 137. — C. 2941–2950.
9. Zaitsev, A. I. Thermodynamics of Na_2O-SiO_2 melts / A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, B. M. Mogutunov // Inorg. Mater. — 2000. — Vol. 36, № 6. — C. 529–543. ■

Получено 27.11.18

© П. А. Шишкин, В. С. Кудякова,
Н. В. Жиренкина, 2019 г.

К. х. н. А. С. Толкачёва^{1,2} (✉), д. х. н. С. Н. Шкерин¹, к. х. н. С. В. Плаксин¹,
А. А. Панкратов¹, к. х. н. Н. И. Москаленко¹

¹ ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Институт
новых материалов и технологий, г. Екатеринбург, Россия

УДК 544.228+54-165

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+}

Синтезирован твердый раствор состава $\text{Ca}_{12-x}(\text{Al}_{14}\text{V}_x)\text{O}_{33\pm 6}$ ($0 \leq x \leq 0,07$). Совокупностью методов установлено зарядовое состояние ванадия в твердом растворе. Предложен принцип заполнения допантом кристаллографических позиций в структуре майенита: катионы ванадия замещают малое количество позиций алюминия, предположительно в октаэдрической координации. Исследована температурная зависимость электропроводности $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33\pm 6}$ методом импеданса. Показано, что допирование майенита ванадием повышает величину электропроводности на порядок.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, твердый раствор, майенит, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

ВВЕДЕНИЕ

Майенит (алюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$) привлекает внимание многих исследователей благодаря своей уникальной структуре и свойствам, открывающим широкий спектр областей применения этого материала. Например, благодаря эмиссии атомарного кислорода майенитом стало возможно низкотемпературное окисление кремния для производства микроэлектроники [1]. Также показана возможность применения майенита в качестве матрицы для катализа и люминесценции [2, 3]. Майенит известен как высокоглиноземистый цемент и применяется в качестве добавки к портландцементу, так и вяжущего компонента неформованных огнеупорных масс, которые широко применяют в качестве материалов монолитных футеровок и для ремонта огнеупорной кладки в производственных печах черной и цветной металлургии [4].

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$ характеризуется кубической кристаллической решеткой, пространственная группа $I\bar{4}3d$, $Z = 2$. Каркас кристаллической решетки составлен алюминий-кислородными тетраэдрами AlO_4 и октаэдрами AlO_6 [5], образующими внешними гранями полые сферические элементы — кэйджи [6]. Кальций в структуре майенита занимает две различные кристаллографические позиции, а анионы кислорода — три, две из которых входят в его каркас, а третья заключена в кэйдже [7]. Кристаллогра-

фические позиции анионов кислорода в каркасе прочно связаны и заполнены на 5/6, третья позиция имеет низкую степень заполнения [7], что предполагает высокую скорость диффузии кислородных ионов и наличие кислород-ионной проводимости [8, 9]. Высокая устойчивость линейных размеров керамики майенита в градиенте активности кислорода [10] обуславливает перспективность его применения в создании твердоэлектролитных мембран. У недопированного майенита электропроводность ниже, чем у известных кислород-ионных проводников со структурой флюорита [8]. Для электрохимической области применения интересной представляется задача получения материала на основе майенита с повышенной ионной проводимостью.

Известен ряд публикаций и обзорных статей о производных майенита с различными допантами, например о гетеровалентном замещении кальция щелочными катионами Na, K, Cs [11–13] и алюминия катионами Si [14], а также о случаях замещения небольшим количеством цинка и фосфора [15], железа (III) и никеля (II) [16]. Однако перечисленные добавки (кроме кремния) приводят к снижению электропроводности майенита. В [17] приведены сведения об электропроводности майенита с добавкой ванадия, однако отсутствуют сведения об аттестации полученных материалов.

В общем случае замещение катионами с более высоким зарядовым числом повышает электропроводность майенита, так как в результате изменения дефектности материала повышается концентрация носителей заряда. Работ, посвященных допированию $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$ катионами с более высоким зарядовым числом, в настоящее время очень мало. С точки зрения кристаллохи-



А. С. Толкачёва
E-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

мии удачными допантами могут быть ванадий и молибден в степени окисления +5 благодаря схожему координационному числу и ионному радиусу с ионом алюминия. Цель данной работы — определение области существования твердых растворов майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} и исследование влияния допирования на электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реактивами для синтеза образцов методом пиролиза были CaCO_3 (ос. ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), NH_4VO_3 (ч.), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (ч.) и муравьиная кислота HCOOH . В смесь исходных компонентов, эквивалентную расчетному катионному составу майенита, добавляли муравьиную кислоту для получения раствора формиатов, после чего гомогенный раствор медленно выпаривали до гелеобразного состояния и высушивали. Полученный пористый продукт перетирали в агатовой ступке, затем прокаливали при 700°C в течение 1 ч в атмосфере аргона для удаления остатков органического растворителя. Таблетки прессовали при давлении $2,6 \text{ т/см}^2$ и проводили их термообработку при 1200°C в течение 48 ч в атмосфере аргона с естественным охлаждением. Аргоновую атмосферу использовали для предотвращения возгонки летучих оксидов.

Дифракционные рентгеновские исследования проводили с помощью DMAX-2200/PC фирмы Rigaku в Cu K_α -излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 90 град, с шагом $0,02$ град и скоростью $0,3$ град/с. Анализ полученных результатов проводили согласно базе данных ICSD (2017).

Однородность состава образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 5900 LV с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ .

Учитывая летучесть V_2O_5 , состав готовых образцов с добавкой оксида ванадия контролировали с помощью химического анализа, результат которого хорошо согласуется с результатами количественной оценки из данных РЭМ. Показан недостаток кальция по сравнению со стехиометрическим составом, например $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$. Для уточнения элементного состава образцов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой при помощи прибора Optima 4300 DV ICP-OES фирмы Perkin Elmer. Образец массой 60 мг растворяли в 100 мл 4% -ной соляной кислоты, и раствор инжигировали в камеру.

Для определения зарядового состояния ванадия были выполнены измерения двумя разными методами. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определяли концентрацию ванадия с зарядом $4+$. Измере-

ния выполнены при комнатной температуре на спектрометре Adami CMX 8400 в частотном X-диапазоне. Измерения статической намагниченности выполнены на порошковых образцах на магнитометре Cryogenic VSM-5T. Исследования проводили в диапазоне температур от 4 до 300 К и магнитных полей до 1 Э . Парамагнитные свойства образцов определяются магнитными свойствами катионов ванадия с зарядом $4+$, так как остальные атомы образца являются диамагнитными.

Электропроводность образцов определяли с помощью импедансной спектроскопии на импедансометре PARSTAT 2273 (США) в двухзондовой ячейке с платиновыми электродами. Electrodes наносили в виде суспензии мелкодисперсной платины в этиловом спирте с последующей термообработкой при 1100°C в течение 2 ч . Измерения проводили в диапазоне частот от 500 кГц до 100 Гц в температурном интервале от 1000 до 700°C при охлаждении как в воздушной среде, осушенной цеолитами ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,04 \text{ кПа}$), так и на воздухе при парциальном давлении водяного пара $2,5 \text{ кПа}$, рассчитанном из условий равновесия газа в сатураторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Область твердых растворов

Дифрактограммы полученных образцов $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} (рис. 1) показывают отсутствие посторонних фаз до концентрации добавки $0,9$ мол. %. Больше количество добавки приводит к появлению второй фазы со структурой трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Синтезированный образец ванадийдопированного майенита, согласно данным базы ICSD-17, соответствует нестехиометрической фазе $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$ [18]. Недопированный майенит характеризуется областью твердых растворов при изменении соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19]. Это позволяет описывать майенит как фазу, дефектную по кальцию, — $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x}$. Параметр кристаллической решетки майенита ввиду нестехиометрии по кальцию и кислороду может варьироваться в пределах от $11,95$ до 12 Å [19]. Параметр решетки ванадийдопированных образцов изменяется в том же диапазоне. Образцы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: Mo^{5+} содержат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в качестве второй фазы во всем диапазоне добавок.

Продукты синтеза $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} имеют сходную морфологию частиц со средним размером $2\text{--}5 \text{ мкм}$ (рис. 2).

На рис. 3 показан энергодисперсионный анализ образца $\text{Ca}_{11,90}\text{Al}_{14}\text{V}_{0,10}\text{O}_{33+6}$, не вошедшего в область гомогенности согласно рентгенофазовому анализу. Карта распределения элементов по кальцию и алюминию показала наличие двух областей. Фаза с соотношением катионов Ca/Al , равным $0,85$, соответствующая $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$, содержит ванадия не более $0,6$ мол. %, в то время как

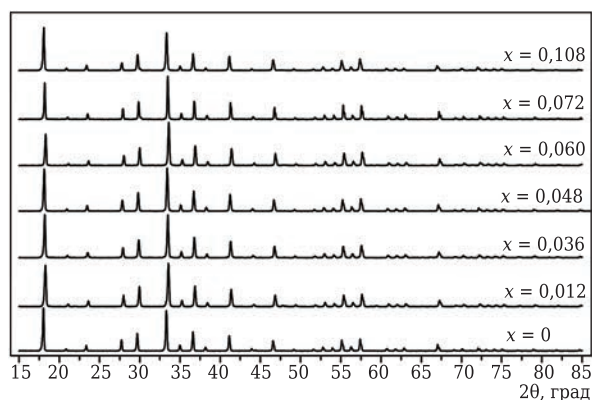


Рис. 1. Дифрактограммы допированного майенита $\text{Ca}_{12-x}(\text{Al}_{14}\text{V}_x)\text{O}_{33+6}$; x — количество замещающей добавки в атомных единицах

примесная фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с соотношением катионов Ca/Al , равным 1,5, существенно обогащена ванадием (9 мол. %). На карте распределения молибдена для образцов с соответствующей добавкой видна область повышенной концентрации молибдена, которая, согласно данным энергодисперсионного анализа, соответствует фазе $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{Mo})_2\text{O}_6$. Очевидно, что при синтезе $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$: Mo^{5+} фаза майенита становится неустойчивой с преимущественным замещением в фазе $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

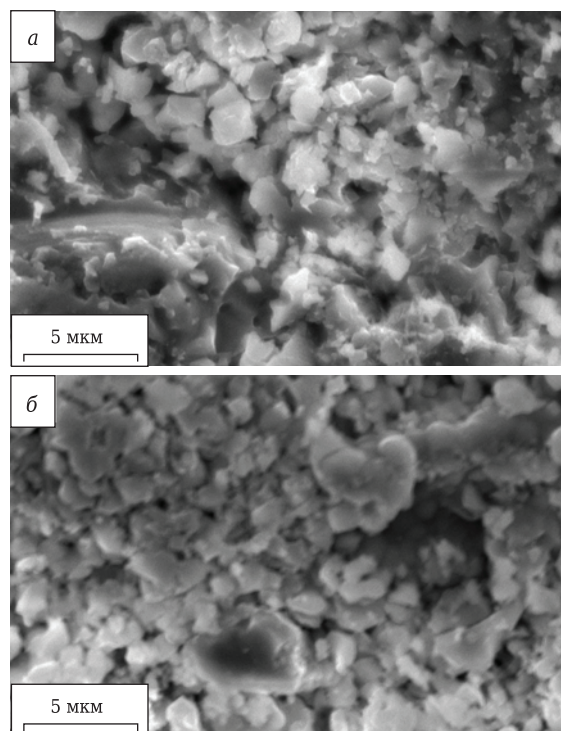


Рис. 2. Микрофотографии структуры $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{Mo}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (a) и $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (б)

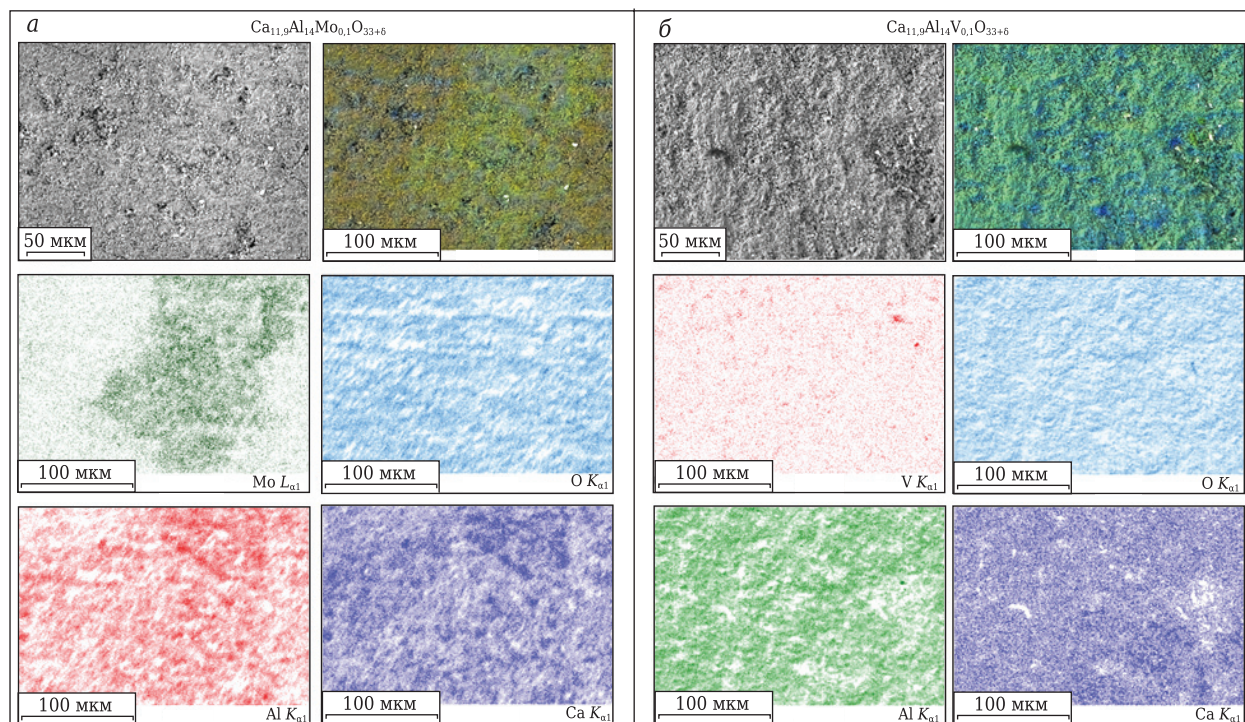


Рис. 3. Карта распределения элементов для образцов $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{Mo}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (a) и $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (б)

Зарядовое состояние ванадия в допированном майените

Зарядовое состояние ванадия было оценено двумя методами: определения статической намагниченности и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Первый метод основан на том,

что ванадий в исследуемом образце является единственным катионом переменной валентности, т. е. единственным катионом, который может иметь магнитный момент. Но для этого ванадий должен иметь зарядовое состояние 4+ или меньше. Так как условия синтеза могут

предполагать понижение зарядового состояния катиона ванадия до V^{4+} , то весь наблюдаемый магнитный момент должен быть обусловлен только им. Катион ванадия с зарядом $5+$ является диамагнитным. Понижение степени окисления ванадия до $3+$ и ниже возможно только в жестких восстановительных условиях [20].

На рис. 4 показана экспериментальная и теоретическая кривая магнитной восприимчивости для $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ в предположении, что доля V^{4+} в образце составляет 0,5 мол. %. Кривые обладают низкой сходимостью, поэтому предположение о наличии в образце V^{4+} не подтвердилось. Очевидно, что ионы ванадия в образце находятся в состоянии с зарядом $5+$. Этот вывод был подтвержден и альтернативным методом — ЭПР.

ЭПР спектры $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm6}$ и ванадий-допированного майенита (рис. 5) идентичны между собой и содержат единственный пик, характеризующий пероксидный кислородный

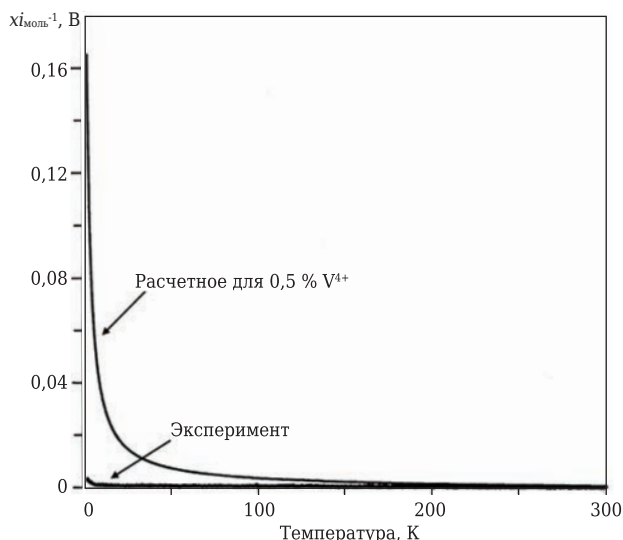


Рис. 4. Температурная зависимость магнитного момента образца $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ при фиксированной напряженности поля 1 Э

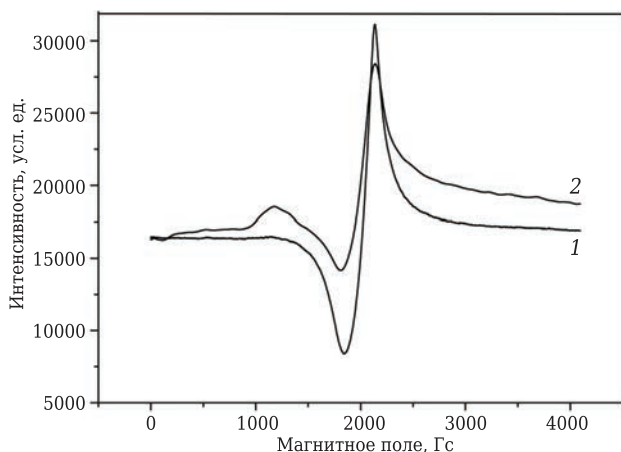


Рис. 5. ЭПР-спектр образца майенита $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm6}$ (1) и $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ (2)

анион [21]. Этот пик имеет сложную форму, которую можно описать суперпозицией двух близко расположенных сигналов, характеризующих кислородные анионы и O_2^{2-} и O_2^- . Существенного отклика от катиона V^{4+} не наблюдается.

Сведения о зарядовом состоянии ванадия внутри синтезированных твердых растворов дают возможность понять принцип распределения допанта по кристаллохимическим позициям.

Кристаллохимия твердого раствора

Катионы ванадия могут занимать кристаллографические позиции с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением, если ванадий имеет высшее зарядовое состояние. Ионный радиус Шеннона для ванадия в тетраэдрической координации меньше, чем катионов алюминия, в то время как ванадий и алюминий в октаэдрической координации имеют близкие радиусы [22].

Радиус катиона ванадия в октаэдрическом окружении значительно меньше радиуса катиона кальция (см. таблицу), поэтому позиции алюминия являются более предпочтительными. В литературных источниках, посвященных структуре майенита, есть противоречие: катионы алюминия могут иметь только тетраэдрическое окружение в майените [23], несмотря на экспериментальное подтверждение наличия алюминия в октаэдрической координации методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [5]. Полученный результат еще раз подтверждает эти данные.

Замещение кальция ванадием должно приводить к уменьшению параметра решетки, так как катион кальция значительно больше, однако значительных отклонений параметра решетки не наблюдается. Замещение алюминия вана-

Радиусы Шеннона катионов [22]

Катион	Ионный радиус, Å	
	для тетраэдрического окружения	для октаэдрического окружения
Ca^{2+}	—	1,00
Al^{3+}	0,39	0,54
V^{5+}	0,36	0,54

дием с зарядом $5+$ в силу близости их радиусов не может приводить к существенному росту параметра решетки непосредственно.

Введение пентавалентного ванадия вместо трехвалентного алюминия должно аннигилировать одну кислородную вакансию, а значит, носителей заряда O^{2-} должно стать больше. В работах [8, 9, 24] подтверждено, что именно носители заряда и их концентрация лимитирует ионный транспорт.

Электропроводность твердого раствора

Известно, что пары воды негативно сказываются на электропроводности майенита [25] и

достижение ее исходного значения после выдержки во влажной атмосфере у недопированного майенита занимает длительное время. Для образца состава $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$ характерное время релаксации проводимости в атмосфере осушенного цеолитами воздуха составляет 19 ч при 1000 °С. После повышения парциального давления водяного пара до 2,5 кПа величина электропроводности не изменяется. Таким образом, допирование майенита катионами ванадия позволяет значительно улучшить его устойчивость к изменению влажности окружающей атмосферы.

На рис. 6 представлены значения электропроводности, измеренной после установления равновесного состояния в сухом воздухе. Типичный вид годографа импеданса допированного майенита указывает на ионный характер электропроводности, подтвержденный методом изотопного обмена для недопированного майенита в [24]. Анионы O^{2-} являются основным носителем заряда в майените [26]. Так как ванадий в исследуемом соединении имеет высшее зарядовое состояние, электронная проводимость ему не свойственна. Электропроводность рассчитана с использованием значений сопротивления высокочастотного края годографа импеданса (R_s). Подробное обсуждение эквивалентной схемы для данных образцов приведено в работе [27]. На аррениусовской зависимости электропроводности имеются два участка с энергиями активации 119 ± 4 и 190 ± 2 кДж/моль. Характер электропроводности хорошо согласуется с данными, полученными в [17] выше 1000 °С, более высокие значения, возможно, связаны с большей плотностью керамики [28], поскольку авторы [17] не приводят плотность их образцов. Данные электропроводности плотного образца

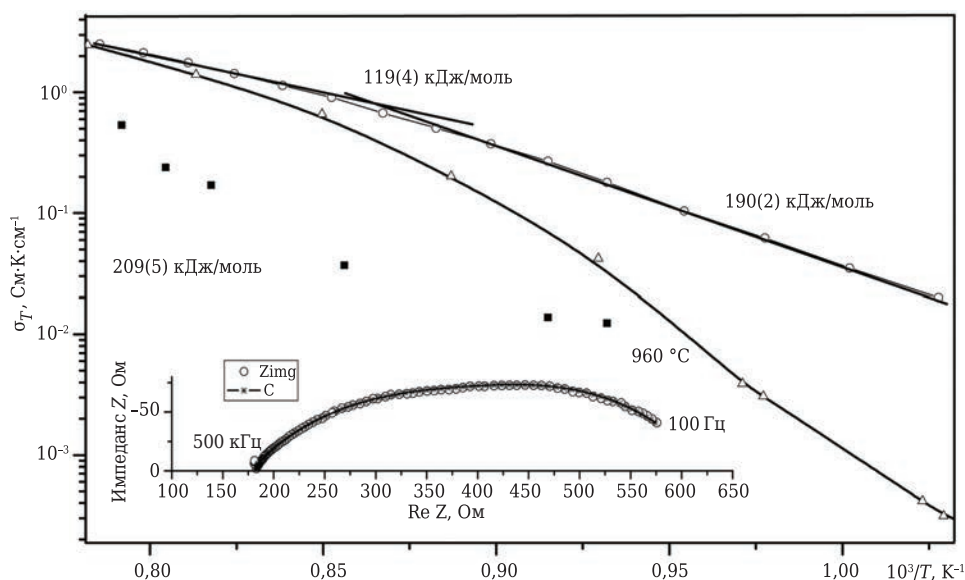


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности (БТ) $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33-x}$ (○) и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$ (■); Δ — данные работы [17]. На вставке показан типичный годограф импеданса $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33-x}$ при 960 °С

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$ представлены для сравнения; видно, что введение добавки позволяет повысить величину проводимости на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован твердый раствор $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$: V^{5+} . Показано, что ванадий находится преимущественно в зарядовом состоянии 5+. Исходя из величины зарядового состояния ванадия, сформированы представления о строении твердого раствора: ванадий может заменить небольшое количество избранных позиций алюминия. Граница твердого раствора может быть записана в виде $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$. Электропроводность твердого раствора достигает значения $2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 950 °С, что на порядок выше, чем у недопированного состава.

Работа проведена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы выражают благодарность Д. Г. Келлерман и Е. В. Заболоцкой — сотрудникам лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН — за помощь в аттестации образцов методами магнетохимии и ЭПР. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-01280.

Библиографический список

1. **Nishioka, M.** O^- emission from $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and MSZ composite and its application for silicon oxidation / M. Nishioka, H. Nanjyo, S. Hamakawa [et al.] // Solid State Ionics. — 2006. — Vol. 177. — P. 2235–2239.
2. **Ranjbar, A.** Dry reforming reaction over nickel catalysts supported on nanocrystalline calcium

aluminates with different $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios / A. Ranjbar, M. Rezaei // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2012. — Vol. 21. — P. 178–183.

3. **Feizi, E.** $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic: a review of the electronic and optoelectronic applications in display devices / E. Feizi // Journal of Display Technology. — 2016. — Vol. 12, № 5. — P. 451–459.

4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **Dulski, M.** Different route of hydroxide incorporation and thermal stability of new type of water clathrate: X-ray single crystal and Raman investigation / M. Dulski, K. M. Marzec, J. Kusz [et al.] // *Sci. Rep.* — 2017. — № 7. — DOI: 10.1038/s41598-017-08152-1.
6. **Hayashi, K.** Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ / K. Hayashi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono // *Solid State Ion.* — 2004. — Vol. 173, № 1/4. — P. 89–94.
7. **Gfeller, F.** Mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}[\text{X}^{2-}]$: from minerals to the first stable electrode crystals: highlights in mineralogical crystallography / F. Gfeller // Berlin [u.a.]: de Gruyter. — 2016. — P. 169–190.
8. **Hosono, H.** Oxygen ion conduction in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: O^{2-} conduction mechanism and possibility of O^- fast conduction / H. Hosono, K. Hayashi, K. Kajihara, P. V. Sushko, A. L. Shluger // *Solid State Ionics.* — 2009. — Vol. 180, № 6–8. — P. 550–555.
9. **Lacerda, M.** High oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser, A. R. West // *Nature.* — 1988. — Vol. 332, № 7. — P. 525–526.
10. **Шкерин, С. Н.** Дилатометрическое исследование ферротитаната стронция и алюмината кальция / С. Н. Шкерин, А. С. Толкачёва, В. Р. Хрустов, А. В. Кузьмин // Неорганические материалы. — 2016. — Т. 52, № 1. — С. 31–34.
11. **Shen J.** Structure and antibacterial property of Na_2O doped C_{12}A_7 / J. Shen, L. Gong, Q.-X. Li // *Chinese J Inorg. Chem.* — 2011. — № 2. — P. 353–360.
12. **Ning, S.** Characterization and anion emission characteristics of the microporous crystal $\text{Cs-C}_{12}\text{A}_7$ / S. Ning, J. Shen, X.-L. Li, Y. Xu, Q.-X. Li // *Acta Phys.-Chim. Sin.* — 2011. — Vol. 27, № 4. — P. 983–989.
13. **Gao, A.** Effect of H_2O on NO reduction over NSR catalyst $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ / 10 % K / A. Gao, H.-J. Wang, J. Tu, Q.-X. Li // *Chinese J. Chem. Phys.* — 2006. — № 6. — P. 555–558.
14. **Fujita, S.** Oxidative destruction of hydrocarbons on a new zeolite-like crystal of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ including O^{2-} and O_2^- radicals / S. Fujita, K. Suzuki, M. Ohkawa [et al.] // *Chem. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — P. 255–263.
15. **Irvine, J. T. S.** $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ solid electrolytes doped with zinc and phosphorus / J. T. S. Irvine, A. R. West // *Solid State Ion.* — 1990. — Vol. 40/41. — P. 896–899.
16. **Teusner, M.** Oxygen transport in undoped and doped mayenite / M. Teusner, R. A. De Souza, H. Krause [et al.] // *Solid State Ion.* — 2016. — Vol. 284. — P. 25–27.
17. **Schmidt, D. C. A.** Synthese und Charakterisierung substituierter Mayenitphasen ; magister thesis / D. C. A. Schmidt. — Technische Universität Berlin, 2014. — 182 s.
18. **Christensen, A. N.** Neutron powder diffraction profile refinement studies on $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$ and $\text{CaClO}(\text{D}_{0,88}\text{H}_{0,12})$ / A. N. Christensen // *Acta Chemica Scandinavica Series A. Physical and inorganic chemistry.* — 1987. — Vol. 41, № 2. — P. 110–112.
19. **Токачёва, А. С.** Майенит: синтез, структура и область существования : дис. ... канд хим. наук. 02.00.04 : защищена 10.04.13 ; утв. 17.05.13. — Екатеринбург, 2013. — 102 с.
20. **Qi, J.** Synthesis and characterization of V_2O_5 microcrystal particles controlled by thermodynamic parameters / J. Qi, G. Ning, Y. Zhao // *Materials Science-Poland.* — 2010. — Vol. 28, № 2. — P. 535–543.
21. **Ruszek, M.** EPR and Raman investigations into anionic redox chemistry of nanoporous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ interacting with O_2 , H_2 and N_2O / M. Ruszek, S. Witkowski, Z. Sojka // *Res Chem Intermed.* — 2007. — Vol. 33, № 8/9. — P. 689–693.
22. **Shannon, R. D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr.* — 1976. — № 32. — P. 751–767.
23. **Boysen, H.** Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study / H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, A. Senyshyn // *Acta Cryst.* — 2007. — № B63. — P. 675–682.
24. **Kilo, M.** Oxygen uptake and diffusion in mayenite / M. Kilo, S. Swaroop, M. Lerch // *Defect and Diffusion Forum.* — 2009. — Vol. 289–292. — P. 511–516.
25. **Lee, D.-H.** Defect chemistry of the cage compound, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-6}$ — understanding the route from a solid electrolyte to a semiconductor and electride / D.-H. Lee, L. Kogel, S. G. Ebbinghaus [et al.] // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — P. 3105–3114.
26. **Irvine, J. T. S.** Oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / J. T. S. Irvine, M. Lacerda, A. R. West // *Mat. Res. Bull.* — 1988. — Vol. 23, № 7. — P. 1033–1038.
27. **Shkerin, S. N.** Impedance spectroscopy of cell with Pt electrodes on oxygen-conducting material with mayenite-related structure / S. N. Shkerin, A. S. Tolкачева, A. V. Nikonov, N. B. Pavzderin // *Ionics.* — 2017. — Vol. 23, № 8. — P. 2153–2160.
28. **Толкачёва, А. С.** Получение плотной керамики однофазного майенита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{O}$) / А. С. Толкачёва, С. Н. Шкерин, С. В. Плаксин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 6. — С. 881–886. ■

Получено 09.11.18

© А. С. Толкачёва, С. Н. Шкерин,
С. В. Плаксин, А. А. Панкратов,
Н. И. Москаленко, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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. В. Н. Макаров, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), к. т. н. Н. В. Макаров

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

УДК 621.982.622.273,622.44

ГЕНЕЗИС ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЫЛЕОБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Предложена математическая модель вихревого гидрообеспыливания. Получены уравнения для расчета величины снижения потребной энергии полного поглощения частиц пыли, эффективного краевого угла смачивания и минимального диаметра поглощаемых частиц пыли. Показано, что вихревое гидрообеспыливание существенно снижает размер диспергированного состава пыли, расход воды, повышая эффективность пылеподавления.

Ключевые слова: экотехнология в индустрии строительных материалов, пылеподавление, коагуляция, гидрофобность, циркуляция, краевой угол смачивания.

Анализ основных этапов развития техники и технологии пылеподавления в индустрии строительных материалов показал их недостаточную эффективность в обеспечении санитарно-гигиенических условий. Пыль, образующаяся на предприятиях строительной индустрии, весьма разнообразна по свойствам, химическому и дисперсному составу. Пыль песка, каолина, глины, доломита, известняка наиболее широко применяются в производстве строительных материалов. Например, песок является сырьевым материалом силикатного и глиняного кирпича, стеклянного и минерального волокна, а также входит в состав керамических изделий [1–3]. Метаморфические породы (гнейс, кварцит, талькомагнезит) используют в производстве огнеупорных материалов. Следует отметить силикозоопасность пыли метаморфических пород, так как наличие свободного SiO_2 в кварцевой пыли достигает 70–85 %.

Производственная пыль — одна из наиболее распространенных профессиональных вредностей, которая может вызывать пылевые заболевания, занимающие первое место в мире среди профессиональных заболеваний. Опасность легочных заболеваний возрастает с увеличением содержания в пылевом аэрозоле свободного SiO_2 . Пыль асбеста квалифицирована как канцерогенное вещество, любая ее доза способна стать причиной заболевания. Наибольшим фиброгенным действием обладают пылевые частицы, содержащие свободный SiO_2 . Весьма опасна

для здоровья пыль кварца, кристобалита и тридимита, образующаяся при производстве стекла и диносовых изделий, содержащая выше 90 % свободного SiO_2 .

Существенное влияние на эффективность пылеподавления в технологических процессах подготовки компонентов исходного сырья для производства строительных материалов оказывают плотность орошения и удельный расход воды. При этом низконапорное орошение не улавливает мелкие фракции пыли, являющиеся причиной заболевания силикозом [1–3]. Эффект пылеподавления в существенной мере сводится к преодолению энергетического барьера в ходе активных столкновений и переводу системы твердое – жидкое в более устойчивое состояние, т. е. определяется степенью коагуляции и способностью капель жидкости захватывать частицы пыли [4–6]. При высоконапорном гидрообеспыливании существенно растут энергозатраты на аэрацию, что снижает энергоэффективность процессов обеспечения санитарно-гигиенических условий и, как результат, приводит к падению конкурентоспособности экотехнологии в индустрии строительных материалов [2–4].

Актуальность задачи совершенствования технологии высоконапорного гидрообеспыливания, как составной части программы внедрения экологического недропользования, требует нового подхода к построению графоаналитической модели инерционной ортокINETической гетерокоагуляции водно-пылевого аэрозоля [4, 5]. Определяющую роль в увеличении эффективности коагуляционного взаимодействия капель воды и частиц пыли играет именно кинетическая энергия движения капель распыляемой воды, а не общий ее расход. Для низконапорного распыления жидкости влияние начального участка факела на общую эффективность коагуляции не



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

столь существенно из-за малой кинетической энергии диспергируемой струи. Динамически активный начальный участок с высокой кинетической энергией капель жидкости при высоконапорном гидрообеспыливании играет определяющую роль в общей эффективности захвата и коагуляции пылевых частиц каплями воды [6, 7].

Пылеподавление фактически возможно только при непосредственном контакте капли жидкости с частицей пыли. Механизм именно этого процесса необходимо изучить, чтобы разработать технологию и соответствующие технические средства.

Технически коагуляция представляет собой результат столкновения двух фаз: жидкой и твердой. Соударение происходит при контакте капли жидкости и частицы пыли, при этом сам факт коагуляции, т. е. поглощения пыли жидкостью, может и не наступить, так как для окончательного захвата и перехода в единую систему капля жидкости – частица пыли необходимо, чтобы силы инерции частиц пыли были больше сил адгезии и смачивания. При кинетическом столкновении в системе твердое – жидкое необходимо разделять понятия эффективность столкновения (как вероятность достижения частицей пыли поверхности капли жидкости при соответствующих граничных условиях) – коэффициент захвата и эффективность коагуляции (как вероятность необратимой фиксации частицы каплей) – коэффициент коагуляции.

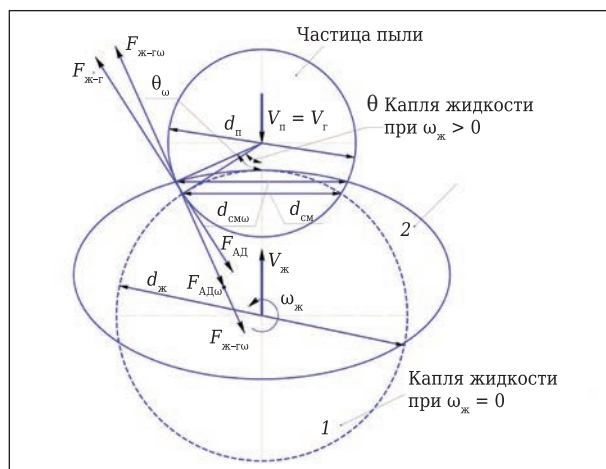


Рис. 1. Графическая модель вихревой кинематической коагуляции частицы пыли каплей жидкости: 1 — модель классической инерционной ортокинети́ческой гетерокоагуляции (при $\omega_{ж} = 0$); 2 — вихревая инерционная ортокинети́ческая гетерокоагуляция, $\omega_{ж} > 0$, где $\omega_{ж}$ — угловая скорость вращения капли жидкости относительно скорости $V_{ж}$ и сила депрессии в зоне контакта, обусловленная вращением капли жидкости при $\omega_{ж} = 0$ и $\omega_{ж} > 0$ соответственно; $F_{ад}$, $F_{ад\omega}$ — сила адгезии при $\omega_{ж} = 0$ и $\omega_{ж} > 0$ соответственно; $d_{п}$, $d_{ж}$ — диаметр частицы пыли и капли жидкости соответственно; $d_{см}$, $d_{см\omega}$ — диаметр периметра смачивания при $\omega_{ж} = 0$ и $\omega_{ж} > 0$ соответственно; θ , θ_{ω} — краевой угол смачивания при $\omega_{ж} = 0$ и $\omega_{ж} > 0$ соответственно

Степень взаимного проникновения двух фаз, т. е. эффективность коагуляции (особенно применительно к частицам микроразмера, соответствующим гидрофобности), зависит от характера протекания поверхностных явлений в зоне их контакта, обусловленного влиянием относительной скорости капли воды и частицы пыли, их размера, поверхностного натяжения на границе раздела. Экспериментально установлено [7, 8], что частицы пыли диаметром менее $5 \cdot 10^{-6}$ м практически гидрофобны. При этом в структуре пыли на промышленных объектах преобладают частицы размером $(1,5 \div 250) \cdot 10^{-6}$ м. Таким образом, значительная часть наиболее вредной для организма человека пылевой взвеси не способна к эффективному смачиванию (из-за малых размеров гидрофобна), что существенно снижает эффективность систем высоконапорного гидродинамического пылеподавления.

Цель моделирования кинематических и динамических параметров системы капля жидкости – частица пыли в процессе предлагаемой вихревой инерционной ортокинети́ческой гетерокоагуляции — исследование механизма кинематической коагуляции в условиях действия присоединенного вихря, индуцированного вращающейся каплей жидкости [9, 10]. Математическая модель вихревой кинематической коагуляции, использующей этот принцип, является основой подготовки рекомендаций по совершенствованию технологического оборудования динамического высоконапорного гидрообеспыливания, созданию энергоэффективных вихревых форсунок для установок пылеподавления.

Фиксация частиц, приблизившихся к капле на расстояние действия адгезионных сил, зависит от величины краевого угла смачивания θ . Для захвата гидрофобных частиц пыли каплями жидкости необходимо совершить работу внешних инерционных сил, которая соответствует кинетической энергии W_k взаимодействия в процессе их контакта. Захват частицы пыли каплей жидкости произойдет при условии, когда ее W_k будет больше или равна энергии поглощения, соответствующей сумме энергии адгезии $W_{ад}$ ($F_{ад}$ — сила адгезии) (рис. 1), определяемой удельной энергией отрыва, и энергии смачивания $W_{ж-г}$ ($F_{ж-г}$ — сила поверхностного натяжения), определяемой удельной энергией растекания [6, 7].

С учетом изложенного условия, выразив массу частицы пыли, принимая ее в форме шара, через диаметр $d_{п}$, выражение для минимального диаметра частицы пыли, поглощаемой каплей жидкости, $d_{п\min}$, м, получим в виде:

$$d_{п\min} = 24 \frac{\delta_{ж-г} \cos \theta}{(\rho_{п} - \rho_{г})(V_{ж} - V_{г})^2}, \quad (1)$$

где $\rho_{п}$, $\rho_{г}$ — плотность частицы пыли и газа соответственно, кг/м³; $V_{ж}$, $V_{г}$, $V_{п}$ — скорость капли

жидкости, скорость газа и скорость частицы пыли соответственно, $V_r = V_n$, м/с; $\delta_{ж-г}$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела двух сред жидкость – газ», Дж/м²; θ — краевой угол смачивания на границе раздела двух сред жидкость – газ, рад.

На базе известной графической модели кинетической коагуляции частицы пыли капель жидкости (при угловой скорости вращения капли жидкости относительно $V_{ж\omega_j} = 0$ [5]) построена модель вихревой кинематической коагуляции, при которой капля жидкости вращается с ω_j , индуцируя в зоне контакта присоединенный вихрь [8].

На рис. 1 показана графическая модель взаимодействия в зоне контакта в момент соударения в системе твердое – жидкое. Площадь контакта капли жидкости с частицей пыли, определяемая диаметром периметра смачивания $d_{см}$, оказывает непосредственное влияние на θ . Чем меньше радиус кривизны поверхности капли в зоне контакта, т. е. меньше ее размер, тем меньше θ , и, следовательно, тем больше потребуется затратить энергии для полного поглощения частицы пыли с $d_{п, мин}$ каплей жидкости, определяемой поверхностной энергией отрыва и растекания.

Размер капли не является решающим условием, так как при одинаковых объемах две капли могут иметь разные формы, определяемые, в частности, ω_j и, соответственно, диаметром $d_{см}$ и $d_{см\omega}$.

Рассмотрен механизм целенаправленного управления θ и W_k . С ростом θ величина энергии поглощения снижается, что позволяет обеспечить заданный уровень эффективности обеспыливания при меньших энергозатратах или расширить диапазон поглощения частиц пыли меньшего размера, т. е. повысить эффективность пылеподавления при заданных энергозатратах.

При соударении частицы пыли с вращающейся со скоростью ω_j каплей жидкости диаметр периметра смачивания увеличивается до $d_{см\omega}$ по сравнению с $d_{см}$, т. е. при классической гетерокоагуляции (см. рис. 1). Чем больше θ , тем меньше W_k , требуемая для поглощения частицы пыли, т. е. чем больше площадь контакта капли жидкости с частицей пыли, тем меньшую скорость необходимо сообщать каплям жидкости для обеспечения эффективного пылеподавления.

Критериями подобия, определяющими идентичность кинематических, инерционных и аэродинамических явлений коагуляции, т. е. переход системы частицы пыли в капле жидкости в устойчивое энергетическое состояние, являются инерционные критерии Стокса St и Рейнольдса Re , характеризующие соотношение сил инерции и вязкости в трехфазной среде жидкое – твердое – газообразное [7]. В работе [7] экспериментально установлено существование аэродинамического энергетического барьера, препятствующего переходу системы жидкое – твердое на более высокий энергетический уровень коагуляцион-

ного взаимодействия при низких значениях W_k , что соответствует критическим значениям St , при которых невозможен захват частиц пыли [6].

Для снижения энергоемкости высоконапорного гидродинамического пылеподавления необходимо изменить кинематику взаимодействия капль жидкости и частиц пыли в зоне контакта. Это возможно за счет влияния энергии вихря, обусловленной вращением капли жидкости со скоростью ω_j вокруг ее оси, совпадающей с вектором скорости $V_{ж}$.

Влияние кинематических и динамических параметров вращения капли жидкости на аэродинамический поверхностно-адгезионный энергетический барьер и θ показано на графической модели вихревой инерционной оптокинетической гетерокоагуляции при взаимодействии частицы пыли с вращающейся с ω_j каплей жидкости (см. рис. 1). При вращении капли жидкости с ω_j вокруг ее поверхности и в зоне контакта согласно условию Гельмгольца – Бернулли создается область разрежения, т. е. пониженного статического давления на величину удельной энергии ΔW_k присоединенного вихря, скорость которого согласно гидродинамической аналогии определяется по известной в теории электродинамики формуле Био – Саварра. Присоединенный вихрь, обусловленный вращением капли жидкости, снижая статическое давление в зоне ее контакта с частицей пыли, увеличивает θ до величины θ_ω , соответствующей θ при $\omega_j > 0$, что способствует снижению аэродинамического энергетического барьера [12].

В зоне контакта частица пыли будет двигаться по винтовой линии с углом спирали $\alpha = \arctg \frac{d_n \sin \theta \omega_j}{V_{ж} - V_r}$, в глубь капли жидкости с поступательной скоростью $V_{ж} - V_r$, вращаясь при этом с ω_j .

Изменение кинематических параметров, характеризующих взаимодействие частицы пыли и капли жидкости в зоне контакта при соударении, приводит к существенным изменениям фактических значений St и Re , которые в условиях вихревой кинематической коагуляции определяются по формулам:

$$Re_{ж\omega} = \frac{d_{ж\omega} \rho_{ж} \sqrt{(V_{ж} - V_r)^2 + 0,25 \omega_j^2 d_n^2 \sin^2 \theta}}{\mu_r}, \quad (2)$$

$$St_\omega = \frac{d_n^2 (\rho_n - \rho_r) \sqrt{(V_{ж} - V_r)^2 + 0,25 \omega_j^2 d_n^2 \sin^2 \theta}}{18 \mu_r d_{ж\omega}},$$

где $\rho_{ж}$ — плотность капли жидкости, кг/м³; μ_r — коэффициент динамической вязкости газа.

Таким образом, вращательное движение капли жидкости увеличивает фактическое эффективное значение St_ω и $Re_{ж}$ в зоне контакта, способствуя снижению величины поверхностно-адгезионного энергетического барьера и критического уровня аэродинамического энергетического барьера [5].

Снижение потребной энергии для полного поглощения частицы пыли вращающейся каплей жидкости, равное потенциальной энергии разрежения $\Delta P_{ж-г\omega}$, т. е. работе силы депрессии в зоне контакта на длине частицы пыли, равной ее диаметру, можно выразить уравнением:

$$\Delta P_{ж-г\omega} = \Delta F_{ж-г\omega} d_{п} = \frac{1}{2} \rho_{ж} \Gamma_{\omega} \omega_{ж} S_K S_{п}^{-1}, \quad (3)$$

где Γ_{ω} — циркуляция газа в зоне контакта частицы пыли и капли жидкости, м²/с; S_K — площадь контакта, соответствующая площади смачивания, м²; $S_{п}$ — площадь поверхности частицы пыли, м²; $\Delta F_{ж-г\omega}$ — сила давления разрежения (депрессия) в зоне контакта частицы пыли и капли жидкости, обусловленная влиянием присоединенного вихря и равная снижению силы поверхностного натяжения, Н.

Уравнение для дополнительной кинетической энергии $\Delta W_{к\omega}$, снижающей аэродинамический барьер поглощения, т. е. фактически уменьшающей потребную кинетическую энергию, равной энергии вихря, присоединенного к вращающейся капле жидкости, с учетом (3) и рис. 1, уравнений Бернулли и Остроградского – Гаусса [10] получим в виде:

$$\Delta W_{к\omega} = -\Delta P_{ж-г\omega} = \frac{\pi}{8} \rho_{ж} d_{п}^3 \sin^4 \theta \omega_{ж}^2. \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) уравнение для силы депрессии в зоне контакта частицы пыли и капли жидкости, обусловленной влиянием присоединенного вихря и равной снижению силы поверхностного натяжения, получим в виде:

$$\Delta F_{ж-г\omega} = \frac{\pi}{32} \rho_{ж} d_{п}^4 \sin^4 \theta \omega_{ж}^2. \quad (5)$$

Для вихревой инерционной ортокинетики гетерокоагуляции минимальное значение энергии для полного поглощения с учетом уравнений (4) по аналогии с гетерокоагуляцией при $\omega_{ж} = 0$ запишем в виде [5]:

$$P_{ж-г\omega} = P_{ж-г} - \Delta P_{ж-г\omega} = 2\delta_{ж-г} \cos \theta_{\omega}, \quad (6)$$

где θ_{ω} — краевой угол смачивания при $\omega_{ж} > 0$ рад.

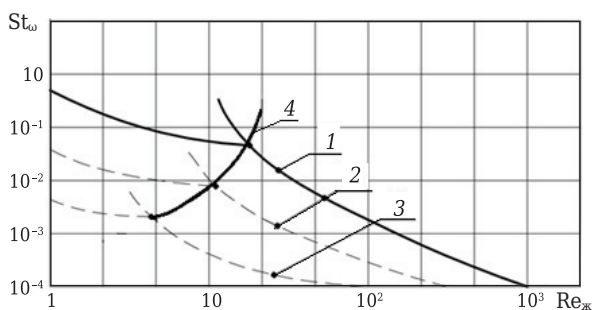


Рис. 2. Изолинии угловой скорости вращения капли воды в функции от критических значений St_{ω} и $Re_{ж}$: 1 — $\omega_{ж} = 0$, $d_{п \min} = 6 \cdot 10^{-6}$ м; 2 — $\omega_{ж} = 1,5 \cdot 10^2$ с⁻¹, $d_{п \min} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м; 3 — $\omega_{ж} = 3 \cdot 10^2$ с⁻¹, $d_{п \min} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м; 4 — зависимость критического значения критерия Стокса от угловой скорости вращения капли

С учетом уравнений (4), (6) уравнение для краевого угла смачивания в зоне контакта жидкой и твердой фазы при вращении капли жидкости с $\omega_{ж}$ получим в виде:

$$\theta_{\omega} = \arccos \left(\cos \theta + \frac{\pi \rho_{ж} d_{п}^3 \sin^4 \theta \omega_{ж}^2}{8 \delta_{ж-г} \cos \theta} \right). \quad (7)$$

С учетом (1) и (7) по предложенной модели инерционной ортокинетики гетерокоагуляции системы частица пыли – капля жидкости при вращении частицы жидкости с $\omega_{ж}$ минимальный диаметр $d_{п \omega \min}$ частицы пыли, полностью поглощаемой в процессе захвата и смачивания каплями жидкости при действии сил поверхностного натяжения, инерционных сил поступательного и вращательного движения получим в виде:

$$d_{п \omega \min} = \frac{\delta_{ж-г} \cos \arccos \left(\cos \theta + \frac{\pi \rho_{ж} d_{п}^3 \sin^4 \theta \omega_{ж}^2}{8 \delta_{ж-г} \cos \theta} \right)}{(\rho_{п} - \rho_{г}) (V_{ж-г} - V_r)^2}. \quad (8)$$

На рис. 2 показаны результаты расчета по предложенной математической модели вихревой кинематической коагуляции изменения критических значений критерия Стокса в зависимости от $\omega_{ж}$ капель воды диаметром $d_{ж} = 6 \cdot 10^{-6}$ м для абсолютно гидрофобных частиц SiO_2 .

Приведенные изолинии $\omega_{ж}$ подтверждают существенное снижение как запрещающего уровня поверхностно-адгезионного энергетического барьера налипания частиц, так и критического уровня аэродинамического энергетического барьера.

При $\omega_{ж} = 3 \cdot 10^2$ с⁻¹ критическое значение St_{ω} снижается более чем в 4 раза, а критическое значение $Re_{ж}$ более чем в 3 раза по сравнению с их значениями в условиях поступательного движения капель жидкости (при $\omega_{ж} = 0$). При этом значения критериев, полученные по формуле (2), на линии 4 (см. рис. 2) равны их критическим значениям полного поглощения частицы пыли каплей жидкости при $\omega_{ж} = 0$, т. е. полученным по известным критериальным уравнениям в условиях классической гетерокоагуляции (точка пересечения линий 4 и 1, см. рис. 2).

Снижение энергетических барьеров в условиях вихревой коагуляции обусловлено увеличением значений St_{ω} и $Re_{ж}$ при вращении капли жидкости по сравнению с их значениями, рассчитанными без учета вращения капли жидкости (при $\omega_{ж} = 0$).

Снижение величины $Re_{ж}$ для капель жидкости при вихревом высоконапорном гидрообеспыливании соответствует уменьшению ее расхода и потребного давления, т. е. повышению ресурса эффективности системы пылеподавления. При вихревом инерционном ортокинетики гетерокоагуляционном взаимодействии вращающихся капель жидкости и несмачиваемых частиц пыли коэффициент захвата η_{st}

будет равен коэффициенту коагуляции η_k при существенно меньших значениях $Re_{ж}$, т. е. при меньших скоростях поступательного движения капли жидкости, либо меньших размерах частицы пыли.

Экспериментальные исследования с достаточной точностью подтвердили результаты расчетов по предложенной математической модели, показали высокую эффективность вихревой инерционной ортокинетической гетерокоагуляции, позволившей на 20 % снизить расход воды, уменьшить минимальный размер поглощения абсолютно гидрофобных частиц пыли до $1,5 \cdot 10^{-6}$ м в сравнении с классическим высоконапорным гидрообеспыливанием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вращение капли жидкости снижает расклинивающее действие газовой среды на границе твердое – жидкое, т. е. снижает величину потребной энергии полного поглощения и увеличивает

поверхность смачивания, а также в процессе вихревой инерционной ортокинетической коагуляции увеличивает фактическое эффективное значение критериев Стокса и Рейнольдса в зоне контакта, способствуя снижению их критических значений. Вихревое высоконапорное гидрообеспыливание способствует увеличению θ , снижению минимального размера абсолютной гидрофобности частиц пыли, уменьшению запрещающего уровня поверхностно-адгезионного энергетического барьера налипания частиц и критического уровня аэродинамического энергетического барьера, а также позволяет уменьшить минимальный размер поглощения абсолютно гидрофобных частиц пыли до $1,5 \cdot 10^{-6}$ м, т. е. существенно уменьшить размер диспергированного состава частиц пыли, повышая эффективность пылеулавливания. Вихревая кинематическая коагуляция позволяет на 20 % снизить расход воды по сравнению с классическим высоконапорным гидрообеспыливанием.

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Пылеобразование и решения по пылеулавливанию при обработке полезных ископаемых в карьерах / С. Я. Давыдов, С. В. Белов, Т. Н. Черемисина // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 14–18.
2. **Davydov, S. Ya.** Dust formation and a solution for dust collection during economic mineral processing in quarries / S. Ya. Davydov, S. V. Belov, T. N. Cheremisina // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 234–238.
3. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : уч. пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. — 352 с.
4. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование пневматического транспорта: вчера, сегодня, завтра: теория, расчет, исследование, производство / С. Я. Давыдов, А. Н. Сёмин. — М. : Фонд «Кадровый резерв», 2016. — 472 с.
5. **Макаров, В. Н.** Теоретические основы эффективности вентиляции в технологических процессах стройиндустрии / В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 59–63.
6. **Makarov, V. N.** Theoretical basis for increasing ventilation efficiency in technological processes at industrial enterprises / V. N. Makarov, S. Ya. Davydov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 103–106.
7. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.

8. **Журавлев, В. П.** Моделирование и проектирование систем гидрообеспыливания / В. П. Журавлев, В. И. Саранчук, И. А. Страхов [и др.]. — Киев : Наукова думка, 1990. — 132 с.
9. **Фролов, А. В.** Основы гидрообеспыливания / А. В. Фролов, В. А. Телегин, Ю. А. Сечкерев // Безопасность жизнедеятельности. — 2007. — № 10. — С. 1–24.
10. **Саранчук, В. И.** Физико-химические основы гидрообеспыливания и предупреждения взрывов угольной пыли / В. И. Саранчук, В. П. Качан, В. В. Рекун [и др.]. — Киев : Наукова думка, 1984. — 216 с.
11. **Зимон, А. Д.** Адгезия жидкости и смачивания / А. Д. Зимон. — М. : Химия, 1976. — 416 с.
12. **Макаров, В. Н.** Математическое моделирование активного управления аэродинамикой шахтных центробежных вентиляторов / В. Н. Макаров, В. А. Горшкова, В. А. Волежжанин // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2016. — № 4. — С. 39–45.
13. **Пат. 2601495 Российская Федерация.** Способ создания подъемной силы и устройства для его осуществления / Макаров В. Н., Макаров В. Н. ; заявл. 22.06.15 ; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
14. **Лойцянский, И. Л.** Механика жидкости и газа / И. Л. Лойцянский. — М. : Наука, 1978. — 736 с. ■

Получено 30.03.18

© В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов,
Н. В. Макаров, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия



Hot spot for the ceramics industry

www.ceramitec.com

Д. т. н. **В. В. Кузин**¹ (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**¹, к. т. н. **В. Н. Аникин**²

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

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

УДК 666.3:519.718

ВВЕДЕНИЕ В МИКРОМЕХАНИКУ КЕРАМИКИ. СИСТЕМА ЭКСПЛУАТАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Предложена система эксплуатации керамических изделий, для которой сформулированы цель, условия и границы функционирования, главная и вспомогательные функции, а также взаимосвязи с системой более высокого уровня и окружающей средой. Показано, что детальное изучение связей в этой системе с использованием междисциплинарной методологии «микромеханика керамики» способно обеспечить решение проблемы надежности керамических изделий. Определены отправные точки для формирования цели и задач микромеханики керамики.

Ключевые слова: керамические изделия (КИ), надежность, эксплуатация, микромеханика керамики.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика является одним из древнейших материалов, обеспечивающих жизнедеятельность человечества, благодаря доступности сырья и простой технологии изготовления изделий с уникальными эксплуатационными характеристиками. Многовековое совершенствование керамики способствовало значительному расширению области ее применения [1]. В настоящее время керамические материалы эффективно используются в машиностроении, приборостроении, авиационной и космической промышленности, транспорте, медицине, энергетике, полупроводниковой индустрии и охране окружающей среды [2–5]. Керамические изделия (КИ) могут быть базовыми центрами прорывных технологий в этих отраслях при условии значительного повышения уровня надежности [6, 7]. В этой связи создание и изготовление надежных КИ, а также формирование новых компетенций у специалистов по эффективной эксплуатации КИ является актуальной научно-технической задачей.

Традиционно решение этой сложной задачи достигается за счет проведения дорогостоящих и длительных экспериментов по совершенствованию материалов путем создания композиций сложного состава, нанесения функциональных покрытий и оптимизации режимов изготовле-

ния [8–12]. Между тем компьютерное моделирование, основанное на математическом описании разных этапов жизненного цикла КИ, позволяет расширить базу экспериментальных данных и сократить материально-временные затраты на формирование обобщенных закономерностей [13]. Новые знания, которые невозможно получить экспериментальным путем, могут стать целевыми ориентирами при создании новых керамических материалов и изделий из них [14–18].

Преимущества математического моделирования были реализованы в новой междисциплинарной методологии, которую авторы называли «микромеханикой керамики». Сущность этой методологии заключается в представлении керамики в виде конструкции, построенной из элементов ее структуры, определении напряженно-деформированного состояния ее структурных элементов под действием внешних нагрузок, а также использовании результатов численных экспериментов для целевого поиска эффективных методов повышения надежности КИ. Авторы надеются, что микромеханика керамики поможет специалистам взглянуть на проблему проектирования, изготовления и эксплуатации надежных КИ с системных позиций, а также эффективно использовать на практике ее инженерные приложения. Отдельные разделы микромеханики керамики, прошедшие научную и практическую апробацию, включены в специальные дисциплины и читаются в профильных университетах РФ.

Материал серии статей раскрывает предположения создания, физические и математические модели, расчетные схемы, методы решения по-



В. В. Кузин

E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

ставленных задач, а также инженерные приложения микромеханики керамики. В настоящей статье обсуждается созданная система эксплуатации КИ, анализ которой позволил установить отправные точки для формирования цели и задач микромеханики керамики.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

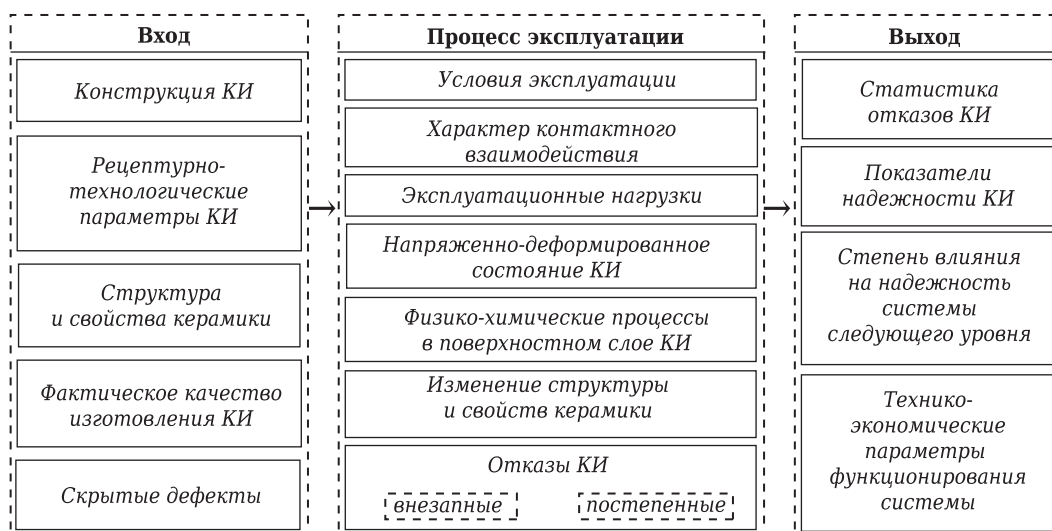
Успешное решение многогранной задачи, ориентированной на повышение надежности КИ, предполагает использование системного подхода, реализованного на базе результатов многолетних исследований эксплуатационных характеристик КИ в лабораторных и производственных условиях. Ее функциональная схема в виде взаимосвязанных подсистем и блоков показана на рисунке. Для этой системы по ГОСТ Р 51901.12–2007 определены цель, условия и границы функционирования, главная и вспомогательные функции, а также взаимосвязи с системой более высокого уровня и окружающей средой.

Конструкторско-технологическая подсистема на входе состоит из пяти блоков и однозначно характеризует состояние КИ в момент передачи его в эксплуатацию. Конструкция КИ определяется комплектом документов, содержащим рабочие (сборочные) чертежи КИ с указанием предельных отклонений размеров, формы и расположения поверхностей; требований к качеству поверхностей; расположения КИ в конструкции; зазоры между контактирующими деталями; технические условия (ТУ) для разработки технологии изготовления и контроля. Среди геометрических параметров целесообразно выделять элементы (отверстия, галтели, уступы, канавки и проточки), создающие концентраторы напряжений в КИ при эксплуатации, способные привести к их разрушению.

Рецептурно-технологические параметры КИ определяют состав и технологию изготовления КИ, включая окончательную механическую обработку, и обеспечивают их изготовление в соответствии с ТУ. Структуру и свойства керамики, которые особо влияют на эксплуатационные характеристики КИ, выявляют с использованием образцов-свидетелей, спекаемых одновременно с КИ. На этих образцах определяют пористость, размер структурных элементов керамики, химический состав, плотность, твердость, прочность, трещиностойкость, модуль упругости, а также теплопроводность, теплоемкость, ТКЛР и коэффициент Пуассона [19, 20].

Результаты выходного контроля качества изготовленных КИ, условия и методы испытаний представлены в четвертом блоке. Здесь отражены данные о точности изготовления КИ и качестве рабочих поверхностей. Блок *Скрытые дефекты* содержит выявленные дефекты (например, сколы на кромках) при выходном контроле, допускаемые ТУ, а также характеристики поверхностного слоя (например, трещины, локальные области разрушения, остаточные напряжения). Контроль этих показателей, как правило, не предусматривается ТУ, поэтому эти показатели качества изготовления КИ могут быть определены только в результате специальных исследований.

Центральная подсистема **Процесс эксплуатации** КИ сформирована из семи взаимосвязанных блоков. Условия эксплуатации КИ, в том числе режимы и особые экстремальные ситуации при работе, определяют характер контактного взаимодействия КИ с контрдеталью и формируют определенные условия нагружения КИ (силы и тепловые нагрузки) [21, 22]. Под действием сил, тепловых потоков и теплоотвода с поверхностей КИ в окружающую среду происходит нагрев и деформация КИ, в нем форми-



Функциональная схема системы эксплуатации КИ

ругуются напряжения на микро- и макроуровне [23]. Под действием этих микро- и макронапряжений, а также физико-химических процессов в зоне контактного взаимодействия КИ с контрдеталью при высоких температурах зарождаются субмикро- и микродефекты в структуре поверхностного слоя керамики [24].

Накопление и объединение этих структурных дефектов, приводящее к образованию зародышевых трещин, означает необратимое изменение структуры керамики и начало ее скрытого разрушения. Более того, дефекты структуры, являющиеся концентраторами микронапряжений, изменяют свойства керамики в поверхностном слое и уменьшают ее прочность [25–27]. Усиливают этот процесс химические реакции при высокотемпературной эксплуатации, приводящие к образованию на поверхностях КИ пленок сложного состава. Эти пленки оказывают двойственное влияние на эксплуатационные характеристики КИ [22]: с одной стороны, они предохраняют рабочую поверхность от повреждений и могут улучшать условия трения, а с другой — периодическое разрушение этих пленок активизирует адгезионный износ рабочих поверхностей.

При критическом увеличении значений микро- и макронапряжений в поврежденной структуре керамики происходят отказы (выходы из работоспособного состояния) КИ. Возможны как внезапные, так и постепенные отказы КИ, имеющие одинаковую физическую природу, но при этом различающиеся причинами и последовательностью действующих эффектов на различных уровнях структуры керамики. Важно отметить, что именно высокая вероятность внезапных отказов создает негативные впечатления о недостаточной надежности КИ.

На выходе системы расположены четыре блока, три из которых идентифицируют состояние системы эксплуатации КИ на основе анализа случаев и причин отказов КИ, а один блок — степень влияния на систему более высокого уровня. В первом блоке *Статистика отказов КИ*, который является базой для определения показателей надежности КИ, скапливаются и анализируются данные обо всех случаях отказов, имеющих важнейшее значение в теории надежности. Во втором блоке формируются показатели надежности КИ (ГОСТ 27.002–89), среди которых выделены ресурс, вероятность безотказной работы, средняя наработка до отказа и интенсивность отказов. Третий блок характеризует степень влияния состояния системы эксплуатации КИ на надежность системы более высокого уровня. Допускаются как локальные, так и катастрофические последствия. Содержание четвертого блока позволяет оценить технико-экономическую эффективность рассматриваемой системы с

использованием разных показателей. Анализ научно-технической литературы показал, что в этой системе наиболее изученными являются две связи: рецептурно-технологические параметры КИ – структура и свойства керамики и структура и свойства керамики – отказы КИ, причем вторая связь в наибольшей степени исследована для режущих и деформирующих инструментов. Сведения об остальных связях в научной литературе изложены в недостаточном объеме или отсутствуют. На заполнение пробелов в знаниях об этих связях направлена микромеханика керамики. Главной отправной точкой для ее создания является научное положение, в соответствии с которым делать вывод о недостаточной надежности КИ «вообще» некорректно; необходимо установить некий ориентир, относительно которого определяется надежность КИ. В качестве этого ориентира предложено использовать обоснованную норму надежности КИ в определенных условиях эксплуатации, которая является базой для определения достаточной или недостаточной фактической надежности КИ. Создать методику расчета обоснованной нормы надежности КИ планируется с использованием микромеханики керамики. Другой отправной точкой является то, что структура и свойства керамики влияют на состояние системы эксплуатации КИ во взаимосвязи с конструкцией изделия, рецептурно-технологическими параметрами, фактическим качеством его изготовления и скрытыми дефектами в структуре керамики. Недооценка или переоценка роли любого из этих блоков приводит к искажению результатов функционирования системы. Например, акцент на приоритетной роли структуры и свойств керамики в определении отдельных показателей надежности КИ (как это часто делается в настоящее время) часто приводит к ошибочным выводам.

Для анализа комплексного влияния пяти входных блоков на физику отказов КИ при эксплуатации эффективно использовать моделирование напряженно-деформированного состояния КИ под действием внешних нагрузок. Этот подход позволяет анализировать влияние разных факторов на микро- и макронапряжения, неоднородность и концентрацию напряжений в разных структурных элементах керамики, связывая эти результаты с вероятностью зарождения структурных микродефектов.

Третьей отправной точкой в создании микромеханики керамики является необходимость детального изучения физики отказов и объяснения результатов экспериментальных исследований. Здесь особую актуальность имеет выявление роли температуры и напряжений в отказах КИ, что невозможно сделать экспериментальными методами [28]. Выявление осо-

бенностей разрушения при низких ($T < 0,5 T_{пл}$) и высоких ($T \geq 0,5 T_{пл}$) температурах возможно путем математического моделирования теплового и напряженного состояния керамики как гетерогенного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе результатов многолетних исследований эксплуатационных характеристик КИ в лабораторных и производственных условиях предложена система эксплуатации КИ, состоящая из трех подсистем, каждая из которых включает взаимосвязанные блоки. Для этой системы определены цель, условия и границы функционирования, главная и вспомогательные функции, а также взаимосвязи с системой более высокого уровня и окружающей средой.

Библиографический список

1. Балкевич, В. Л. Керамика нового поколения / В. Л. Балкевич // Стекло и керамика. — 1988. — № 6. — С. 17–20.
2. Дроздов, Ю. Н. Техническая керамика в высоконагруженных узлах трения / Ю. Н. Дроздов, Т. М. Савинова // Вестник машиностроения. — 2005. — № 11. — С. 28–32.
3. Кузин, В. В. Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
- Kuzin, V. V. Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
4. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев [и др.]. — М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
5. Гнесин, Г. Г. Керамические инструментальные материалы / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь [и др.]. — Киев: Техника, 1991. — 392 с.
6. Кулик, О. П. Состояние разработок в области новых керамических материалов (Обзор зарубежной литературы) / О. П. Кулик // Порошковая металлургия. — 1999. — № 1/2. — С. 102–113.
7. Старков, В. К. Повышение эксплуатационных характеристик изделий из керамических материалов методами механической и термической обработки / В. К. Старков, В. В. Кузин, В. Ф. Попов [и др.] // Машиностроительные производства. Сер. Прогрессивные технологические процессы в машиностроении: обзорная информ. Вып. 4. — М.: ВНИИТЭМР, 1989. — 62 с.
8. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания композиционных керамических материалов на основе тугоплавких соединений / С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1992. — № 9/10. — С. 10–14.
9. Мосин, Ю. М. Некоторые проблемы развития технологии и материаловедения керамики и огнеупоров / Ю. М. Мосин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 4. — С. 8–12.
10. Борисенко, В. А. Прочность и твердость тугоплавких материалов при высоких температурах / В. А. Борисенко. — Киев: Наукова думка, 1984. — 211 с.

Выполненный анализ научно-технической литературы выявил недостаточную изученность связей в системе эксплуатации КИ, что не позволяет решить проблему их надежности. Обоснована целесообразность детального исследования этой системы с использованием микромеханики керамики и определены оптимальные точки для формирования цели и задач микромеханики керамики.

(Продолжение следует)

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

11. Гогоци, Г. А. Влияние состава на механические свойства материала на основе нитрида кремния / Г. А. Гогоци, Я. Л. Грушевский // Порошковая металлургия. — 1986. — № 2. — С. 93–96.
12. Бакунов, В. С. Прочность и структура керамики / В. С. Бакунов, А. В. Беляков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 3. — С. 11–15.
13. Черепанов, Г. П. Оптимальное проектирование некоторых инженерных материалов / Г. П. Черепанов, В. В. Смольский, А. Г. Таги-заде // Изв. АН АССР. — 1976. — Т. 29. — 138 с.
14. Григорьев, С. Н. Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 1. — С. 67–71.
- Grigor'ev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.
15. Григорьев, С. Н. Влияние свойств керамики на напряженно-деформированное состояние режущей пластины в условиях установившейся теплопроводности / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 4. — С. 76–80.
- Grigor'ev, S. N. Influence of ceramic properties on the stress-strain state of a plate in steady heat conduction / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 4. — P. 374–379.
16. Григорьев, С. Н. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.
- Grigor'ev, S. N. Influence of thermal loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477.
17. Григорьев, С. Н. Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с

покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.

Grigor'ev, S. N. Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.

18. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.

Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2: Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

19. **Гогоци, Г. А.** Аттестация керамики по механическим свойствам. Методические аспекты / Г. А. Гогоци, Я. Л. Грушевский, В. П. Завада // Огнеупоры. — 1988. — № 8. — С. 23–27.

20. **Бакунов, В. С.** К вопросу об анализе структуры керамики / В. С. Бакунов, А. В. Беляков // Изв. РАН. Неорганические материалы. — 1996. — № 2. — С. 243–248.

21. **Зернин, М. В.** Механика разрушения тел при контактом взаимодействии / М. В. Зернин, Е. М. Морозов // Механика контактных взаимодействий. — М.: Физматлит, 2001. — С. 624–639.

22. **Крагельский, И. В.** Трение и износ; изд. 2-е, перераб. и доп. / И. В. Крагельский. — М.: Машиностроение, 1968. — 480 с.

23. **Воробей, В. В.** Расчет термонапряженных конструкций из композиционных материалов / В. В. Во-

робей, Е. В. Морозов, О. В. Татарников. — М.: Машиностроение, 1992. — 240 с.

24. **Кузин, В. В.** Особенности изнашивания и разрушения керамических режущих пластин / В. В. Кузин, В. Н. Аникин, С. Ю. Федоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2010. — № 11. — С. 50–56.

Kuzin, V. V. Wear and failure of ceramic cutting plates / V. V. Kuzin, V. N. Anikin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 1116–1123.

25. **Астафьев, В. И.** Влияние поврежденности материала на напряженно-деформированное состояние в окрестности вершины трещины / В. И. Астафьев, Т. В. Григорова, В. А. Пастухов // ФХММ. — 1992. — Т. 28, № 1. — С. 5–11.

26. **Литовский, Е. Я.** Изменение структуры и теплофизических свойств кварцевой керамики в процессе быстрого нагрева / Е. Я. Литовский, Ф. С. Катан, С. Л. Бондаренко // Огнеупоры. — 1986. — № 11. — С. 42–46.

27. **Красулин, Ю. Л.** Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю. Л. Красулин, С. М. Баринов, В. С. Иванов. — М.: Наука, 1985. — 149 с.

28. **Григорьев, О. Н.** Влияние температуры на разрушение хрупких материалов при сосредоточенном нагружении / О. Н. Григорьев, В. И. Трефилов, А. М. Шатохин // Порошковая металлургия. — 1983. — № 12. — С. 75–81. ■

Получено 07.02.19

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
В. Н. Аникин, 2019 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. т. н. А. И. Солдатов, к. т. н. С. И. Боровик (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия

УДК 504.054

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА АДсорбЦИЮ ПОЛИ- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Установлено влияние структуры поверхности углеродного сорбента и энергии сродства молекулы к электрону на адсорбцию поли- и гетероциклических ароматических углеводородов. Регулируя восстанавливающую способность поверхности углеродного материала, можно управлять процессом адсорбции и селективностью сорбента по отношению к конденсированным ароматическим системам.

Ключевые слова: адсорбция, углеродные сорбенты, ароматические углеводороды, восстанавливающая способность.

При производстве углеродсодержащих огнеупоров на российских и зарубежных предприятиях используются различные виды связующих материалов — фенолформальдегидные олигомеры (порошкообразные и жидкие фенольные связующие, бакелит), каменноугольные смолы и пеки. Основная проблема использования углеродсодержащих связующих заключается в том, что в условиях высоких температур органические связующие, в состав которых входят поли- и гетероциклические ароматические углеводороды (ПАУ, ГАУ), разлагаются с выделением антрацена, фенантрена, нафталина, хинолина, пиридина и других веществ, входящих в состав смол и пеков. Например, содержание бенз(а)пирена и смолыстых веществ в каменноугольных пеках и смолах фирмы Carbores составляет в среднем 50–210 ppm и 87,3 мг/м³, ООО «Мечел-Кокс» — 260–820 ppm и 92,3 мг/м³ соответственно [1].

Ароматические углеводороды вносят заметный вклад в загрязнение атмосферы территории предприятий и населенных пунктов и являются опасными для здоровья человека. В воздухе крупных городов концентрация бенз(а)пирена может составлять от 0,1 до 100 нг/м. В присутствии оксидов азота ПАУ легко образуют нитропроизводные соединения, скорость образования которых зависит от концентрации NO_x в атмосфере и температуры, вступают в реакции с силь-

ными окислителями, значительно усиливая их канцерогенную активность [2, 3].

С ростом степени конденсированности ПАУ и ГАУ время пребывания их в воздухе в виде паров резко снижается. Учитывая, что углеводороды характеризуются высокой адсорбционной и абсорбционной способностью, после попадания их паров в атмосферу углеводороды достаточно быстро адсорбируются на пылевых частицах или абсорбируются жидкостями (водой). Поэтому проблема локализации и обезвреживания опасных органических веществ является особенно актуальной задачей.

Если для очистки воздуха от таких углеводородов в большинстве случаев используют эффективные методы пылеудаления, то для очистки жидкостей, в том числе и воды, необходимо применять химические или физико-химические методы. Одним из наиболее экономически целесообразных и эффективных методов очистки воды является адсорбционный метод. Для удаления загрязнителей широкое применение находят углеродные сорбенты. Однако рабочий ресурс углеродных сорбентов невысок вследствие того, что они обладают низкой селективностью и на их поверхности сорбируется достаточно широкая гамма веществ, присутствующих в воде. Используемые углеродные сорбенты быстро насыщаются, требуется регенерация сорбента или его замена.

При использовании адсорбционного метода очистки следует учитывать специфику технологии производства, состав и свойства применяемых связующих материалов. Зная спектр веществ, загрязняющих воздух, можно целенаправленно использовать селективный по от-



С. И. Боровик
E-mail: s2305028@yandex.ru

ношению к этому веществу сорбент и добиться высокой степени очистки. До настоящего времени основным способом выбора углеродного сорбента в каждом конкретном случае являлся метод пробного эксперимента, когда из большой группы различных углеродных материалов для дальнейшего применения отбирается материал, характеризующийся лучшей адсорбционной способностью по отношению к загрязнителю. Существующий подход не позволяет прогнозировать поведение углеродного сорбента в конкретных условиях. Следовательно, для получения углеродных сорбентов с заданной степенью активности относительно сорбируемых соединений необходимо знать основополагающие принципы регулирования их селективной способности.

Цель настоящей работы — оценка возможности использования углеродных сорбентов в качестве перспективных материалов для селективного удаления из водных растворов определенных органических загрязнителей и установление влияния структуры поверхности углеродных сорбентов на адсорбцию загрязнителей.

В работе изучены углеродные материалы, характеризующиеся различной природой, степенью и методами химической и термической обработки сырья. В качестве адсорбентов использовали активированные угли марок АГ-2 и ОУ-А, технические продукты — древесный (ДрУ) и сульфоугли (СУ), термоантрацит (ТА) ЦОФ

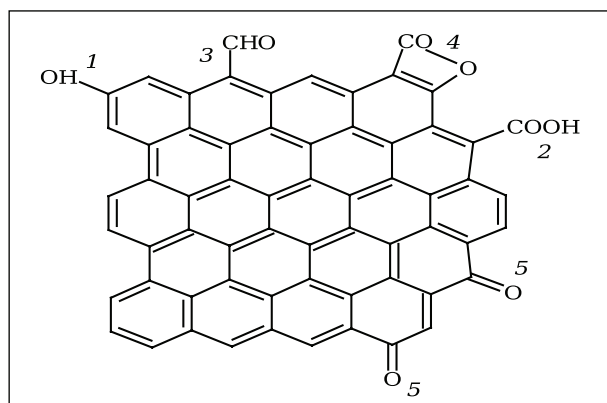


Рис. 1. Распределение функциональных групп на периферийных атомах кристалла углерода: 1 — гидроксильная; 2 — карбоксильная; 3 — карбонильная; 4 — лактоновая; 5 — хиноидная

«Обуховская», в качестве сорбируемых веществ использовали ПАУ — антрацен, фенантрен, нафталин и его производные, ГАУ — пиридин, изохинолин, хинолин и его производные. Все изучаемые сорбаты входят в состав смолистых веществ и пеков.

Объемная структура углеродного материала представляет собой хаотично расположенные кристаллиты, связанные друг с другом алифатическими группами [4–6]. На внешней (периферийной) части кристаллитной плоскости могут располагаться различные функциональные группы: алифатические радикалы, атомы водорода, различные кислородсодержащие (гидроксильная, карбоксильная, карбонильная, лактоновая, хиноидная) группы (рис. 1).

Функциональные группы и их взаимное расположение на периферии базисной плоскости и определяют основные показатели свойств поверхности — кислотность и основность поверхности, pH водной вытяжки, восстанавливающая способность и др.

Изучена степень влияния характеристик свойств поверхности (функциональных групп) на адсорбционную способность углеродного сорбента в отношении сорбируемых соединений [7, 8]. Свойства углеродной поверхности адсорбентов оценивали по величине удельной поверхности, суммарному содержанию кислотных, основных и карбонильных групп, pH водной вытяжки, восстанавливающей способности (табл. 1). Показатели, характеризующие основные свойства поверхности определяли по стандартным методикам [6, 9].

Адсорбция веществ на углеродном материале проводилась в равновесных условиях из гексана (для ПАУ) и уксусной кислоты (для ГАУ). Концентрацию исследуемых полиароматических веществ до и после адсорбции определяли по поглощению в УФ-области, а определение концентрации гетероароматических соединений проводили методом кислотно-основного титрования сильной кислотой. По изменению концентраций сорбируемых веществ до и после адсорбции и величине показателя удельной поверхности углеродных материалов рассчитывали адсорбцию каждого вещества на единичном фрагменте поверхности. Результаты по адсорбции поли- и гетероароматических веществ на углеродных сорбентах представлены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристика поверхности углеродных сорбентов

Углеродный сорбент	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Восстанавливающая способность, 10^{-5} мг-экв/ см^2	Кислотные группы, 10^{-3} мг-экв/ см^2	Карбонильные группы, 10^{-3} мг-экв/ см^2	pH водной вытяжки
АГ-2	4145	8,80	0,63	0,40	9,06
СУ	1266	6,95	1,80	1,50	2,15
ДрУ	4878	5,06	1,30	2,35	2,87
ОУ-А	33200	0,27	0,35	0,03	6,50
ТА	1979	3,04	5,50	0,17	6,98

Таблица 2. Адсорбция полиароматических и гетероароматических веществ на углеродных сорбентах

Углеводороды	Углеродный сорбент				
	АГ-2	СУ	ДрУ	ОУ-А	ТА
<i>Адсорбция ПАУ, 10^{-5} ммоль/см²</i>					
Нафталин	2,05	7,02	0	0	0
1-метилнафталин	2,16	7,37	0	0	0
2-метоксинафталин	3,08	11,24	0	0	0
Фенантрен	4,14	12,22	0	0	0
1-бромнафталин	4,59	12,34	2,62	0,05	0,26
Антрацен	5,51	12,47	3,65	0,22	0,89
<i>Адсорбция ГАУ, 10^{-5} ммоль/см²</i>					
Изохинолин	6,01	4,70	2,85	0	1,45
8-метилхинолин	4,99	4,04	2,36	0	1,08
Хинолин	4,53	3,49	1,96	0	0,75
6-метилхинолин	3,60	2,81	1,65	0	0,33
2-метилхинолин	2,96	2,31	1,00	0	0,10
2,6-диметилхинолин	2,07	1,79	0,68	0	0
Пиридин	1,01	0,32	0,11	0	0

Анализ влияния кислотно-основных свойств поверхности сорбентов (см. табл. 1) на адсорбцию изучаемых соединений (см. табл. 2) показал, что поверхность углеродного сорбента АГ-2 обладает основными свойствами (показатель рН водной вытяжки), в отличие от остальных углеродных материалов, поверхности которых проявляют кислотные свойства, т. е. на них содержится преобладающее количество кислотных групп. Следует отметить, что именно на сорбенте АГ-2 отмечается наибольшая адсорбция азотсодержащих гетероциклических соединений, которые, в свою очередь, обладают основными свойствами (см. табл. 2). Следовательно, кислотно-основные свойства поверхности и, соответственно, содержание кислотных центров на поверхности не влияют на адсорбцию этих соединений. Адсорбция фенантрена, нафталина и его производных наблюдается только на двух видах углеродных сорбентов АГ-2 и СУ, причем показатель восстанавливающей способности этих сорбентов имеет наибольшее значение (см. табл. 1). Адсорбция антрацена и 1-бромнафталина имеет место на всех исследуемых углеродных сорбентах, т. е. в широком диапазоне восстанавливающей способности, и с ростом показателя восстанавливающей способности углеродного сорбента происходит увеличение их адсорбции. Адсорбция гетероароматических молекул наблюдается на всех видах углеродных сорбентов, за исключением ОУ-А (см. табл. 2). Адсорбция от восстанавливающей способности адсорбента по своей динамике аналогична ПАУ и происходит по схожему механизму.

Известно, что показатель восстанавливающей способности характеризует электронодонорные свойства углеродного материала и, соответственно, рост адсорбции ароматических углеводородов в отмеченном ряду должен сопровождаться увеличением акцепторных свойств углеводородов [10].

По результатам квантово-химического расчета, проведенного с использованием пакета программ HyperChem-7 методом MNDO-PM3+MM, получены значения молекулярных энергий ионизации и сродства к электрону исследуемых конденсированных ароматических молекул (табл. 3).

При низком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности происходит адсорбция только соединений ПАУ с высоким сродством к электрону (антрацена и 1-бромнафталина), причем адсорбция увеличивается с ростом данной характеристики сорбента (см. табл. 1 и 2).

Для пиридина показатель сродства к электрону имеет положительное значение, т. е. присоединение электрона происходит с поглощением энергии, поэтому адсорбция пиридина происходит на углеродных материалах с очень высоким значением показателя восстанавливающей способности и при росте этого показателя нарастает достаточно медленно, тогда как для других соединений с увеличением восстанавливающей способности поверхности природ адсорбции происходит значительно быстрее. Таким образом, чем выше энергия сродства молекулы к электрону, тем выше для нее рост показателя адсорбции. Можно предположить, что адсорбция таких соединений происходит по донорно-акцепторной схеме. Донором электронов выступает углеродный материал (характеризуется высоким значением восстанавливающей способности), а акцептором — сорбируемый углеводород (характеризуется величиной энергии сродства к электрону). Ввод в ароматическую молекулу заместителей в различные положения оказывает влияние на способность молекулы образовывать стабильную анионную форму и, соответственно, на способность адсорбироваться на поверхности углеродного материала (нафталин и его производные, хинолин и его производные) (см. табл. 3).

Таблица 3. Расчетные молекулярные энергии ионизации и сродство к электрону исследуемых конденсированных ароматических молекул

№ п/п	Ароматическая молекула	Энергия ионизации, ккал/моль	Сродство к электрону, ккал/моль
1	Нафталин	196,00	-16,20
2	1-метилнафталин	192,60	-16,60
3	2-метоксинафталин	188,50	-17,60
4	1-бромнафталин	198,40	-23,40
5	Фенантрен	192,20	-21,00
6	Антрацен	182,60	-29,40
7	Изохинолин	203,54	-22,89
8	8-метилхинолин	198,90	-22,52
9	Хинолин	204,91	-22,50
10	6-метилхинолин	201,54	-22,17
11	2-метилхинолин	201,87	-22,02
12	2,6-диметилхинолин	198,20	-21,71
13	Пиридин	226,08	4,49

В целом адсорбция на единичном фрагменте углеродной поверхности возрастает по углеводородному ряду в следующем порядке (см. табл. 3): от углеводорода № 1 до углеводорода № 6 (для ПАУ) и от углеводорода № 13 до углеводорода № 7 (для ГАУ).

Для каждого из адсорбируемых соединений отмечается наличие определенного порога показателя восстанавливающей способности поверхности (энергия активации для процесса образования анионной формы молекул сорбата). При значении восстанавливающей способности поверхности ниже этой пороговой величины адсорбция данного соединения не происходит. Для гетероароматических соединений этот порог ниже, чем для полиароматических соединений, но для антрацена и 1-бромнафталина он близок к нулю. При высоком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности отмечается неравномерный рост адсорбции для всех веществ (рис. 2). Особенно сильно с увеличением восстанавливающей способности углеродного сорбента возрастает адсорбция для фенантрена и 2-метоксинафталина.

Установлено, что ряд возрастания значения энергии сродства к электрону аналогичен ряду адсорбции, т. е. чем более выгоден процесс образования анионной формы молекулы, тем выше адсорбция такого соединения. Таким образом, адсорбционное взаимодействие ПАУ и ГАУ с поверхностью углеродного сорбента будет определяться способностью углеродного материала выступать в качестве донора электронов (показатель восстанавливающей способности поверхности) и способностью адсорбируемой молекулы образовывать достаточно устойчивый анион (показатель сродства к электрону). Этим и можно объяснить зависимость адсорбции от восстанавливающей способности углеродной поверхности, т. е. чем легче углеродная поверхность способна отдавать электроны и чем легче ароматическая молекула образует анионную форму, тем выше адсорбция таких молекул на углеродной поверхности.

Следует отметить влияние энергии активации на процесс адсорбции. Если активационный барьер высокий, то адсорбция исследуемых веществ не происходит, так как не хватает силы

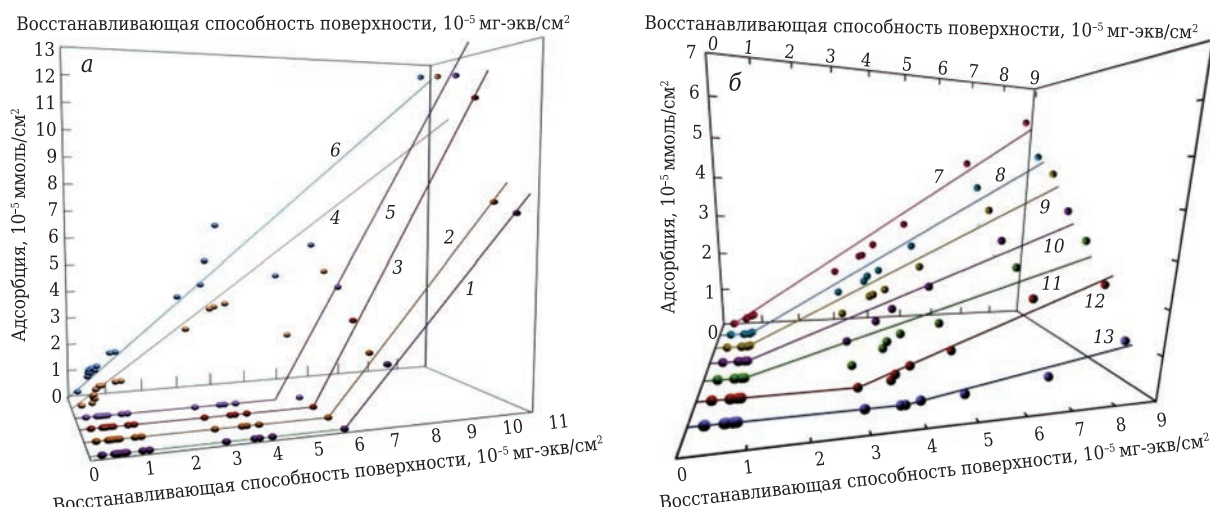


Рис. 2. Зависимость адсорбции ПАУ (а) и ГАУ (б) от восстанавливающей способности углеродной поверхности: 1–13 — см. табл. 3

восстанавливающей способности поверхности сорбента, чтобы его преодолеть и, следовательно, образовать анионную форму данных соединений.

Таким образом, зная свойства поверхности углеродного сорбента и энергии сродства к электрону ароматических углеводородов, можно контролировать процесс адсорбции. А регулируя показатель восстанавливающей способности поверхности углеродного материала, можно изменять селективность сорбента по отношению к конденсированным и азотным гетероароматическим системам.

Получить определенные свойства поверхности, т. е. набор определенных функциональных групп на поверхности углеродного сорбента, можно за счет последующей химической модификации поверхности [6]. При промышленном производстве таких сорбентов на этапе активации поверхности углеродного материала должны быть учтены влияние структуры углеродной поверхности на адсорбцию соединений конкретного класса и условия промышленного производства углеродных сорбентов с заданной структурой поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования углеродных материалов в качестве эффективных

сорбентов для очистки жидкостей, содержащих ПАУ и ГАУ. Для каждого из адсорбируемых соединений установлена пороговая величина восстанавливающей способности углеродной поверхности, ниже которой адсорбции данного соединения не происходит.

При высоком значении восстанавливающей способности углеродной поверхности отмечается тенденция роста адсорбции для всех полициклических и гетероциклических ароматических веществ, при низком значении происходит адсорбция только соединений ПАУ с высоким сродством к электрону. Адсорбция гетероароматических молекул, за исключением пиридина, отмечена на всех видах углеродных сорбентов, за исключением ОУ-А.

Адсорбция от восстанавливающей способности адсорбента по своей динамике идентична для ПАУ и ГАУ и происходит по одному механизму. Установлено: чем выше энергия сродства молекулы к электрону, тем выше для нее рост показателя адсорбции.

Предположительно, регулируя восстанавливающую способность поверхности углеродного материала, можно управлять процессом адсорбции и селективностью сорбента по отношению к конденсированным ароматическим системам.

Библиографический список

1. **Боровик, С. И.** Оценка содержания бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны при производстве углеродсодержащих огнеупоров ; тез. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, 19–20 марта 2015 г., Москва / С. И. Боровик, Р. Т. Аскаров // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 10.
2. **Brazkova, M.** Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, effects and biodegradation / M. Brazkova, A. Krastanov // Научни трудове на Русенския университет. — 2013. — Т. 52. Серия 10.2. — С. 52–56.
3. **Kalmykova, Y.** Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters / Y. Kalmykova, N. Moona, A.-M. Strömvall, K. Björklund // Water research. — 2014. — Vol. 56. — P. 246–257.
4. **Солдатов, А. И.** Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А. И. Солдатов // Вестн. Челяб. ун-та. Сер. 4. Химия. — 2001. — № 1. — С. 155–163.
5. **Tran-Duc, T.** Modelling carbon nanostructures for filtering and adsorbing polycyclic aromatic hydrocarbons / T. Tran-Duc, N. Thamwattana // Journal of Computational

and Theoretical Nanoscience. — 2011. — № 8 (10). — P. 2072–2077.

6. **Boehm, H. P.** Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons / H. P. Boehm // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 5. — P. 759–769.

7. **Sirous, N.** Adsorption of aromatic compounds by activated carbon: effects of functional groups and molecular size / N. Sirous, H. Fouad, L. Max // Adsorption Science & Technology. — 2002. — Vol. 20, № 1. — P. 1–15.

8. **Чайковская, О. Н.** Взаимодействие полициклических ароматических углеводородов с органическим веществом почв и водных осадков / О. Н. Чайковская, Л. В. Нечаев. — Томск : Изд. дом Томского гос. ун-та, 2017. — 124 с

9. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродистых материалов. — М. : Минцветмет, 1982. — 143 с.

10. **Нечипоренко, А. П.** Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод / А. П. Нечипоренко. — СПб. : Лань, 2017. — 284 с. ■

Получено 17.10.18

© А. И. Солдатов, С. И. Боровик, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM

г. Ченнаи, Индия
8–12 июля 2019 г.

<https://mme.iitm.ac.in/ismanam2019>



CHENNAI



INDIAN
INSTITUTE
OF
TECHNOLOGY
MADRAS



ABSTRACTS

UDC 621.746.047:669.054.2

Analysis of the process of pouring metal with an open stream and the design of the equipment of the receiving chambers of the tundish of CCM

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Filatova O. A., Tochilkin Victor B. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 3–6.

The refractory equipment of the receiving chambers of continuous casting machines (CCM) and the processes of controlling the flow of metal when casting from the steel-teeming ladle with an open stream are considered. This provides the effective formation of steel flows in the receiving chamber of the tundish of CCM and creates conditions for improving the quality of the metal and reducing the scrap. Ill. 4. Ref. 20.

Key words: continuous casting machine (CCM), steel-teeming ladle, tundish, mathmodeling, refractory structure.

UDC 66.041.3-65:691.365

Energy analysis of an electric furnace with a vibration hearth for roasting vermiculite concentrates

Nizhegorodov A. I. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 7–12.

An energy analysis of an electric furnace with a vibration hearth using previously obtained analytical absorption models and a new, refined model of vermiculite heat assimilation is presented. The temperature-time equation, the formulas of the productivity of the furnace unit and the specific energy intensity of the calcination of vermiculite concentrates are obtained. It is shown that the new concept furnaces have a specific energy intensity of not more than 77.8 MJ/m³, which is more than three times lower than the energy intensity of fiery furnaces for roasting vermiculite. Ill. 4. Ref. 14.

Key words: electric furnace with a vibration hearth, vermiculite concentrate, energy intensity, productivity of the furnace.

UDC 546.623-31:666.3

Aluminium oxide and alumina ceramics (Review). Part 2. Foreign manufacturers. Technologies and research in the field of alumina ceramics

Abyzov A. M. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 13–22.

Information on foreign manufacturers of alumina ceramics, mainly fine technical, is presented. The data on the mechanical, thermal, dielectric properties of products manufactured by different companies are given. With regard to the prospects of industrial production, some methods for producing ceramics based on Al₂O₃ have been considered. Ref. 43. Tab. 10.

Key words: aluminium oxide, alumina ceramics, production, alumina ceramics manufacturers.

UDC 546.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

Production of mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂-materials by the method of plasma-spark sintering and their properties

Hmelov A. V. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 23–29.

The effect of different c-BN and c-ZrO₂ ratios on the phase composition, microstructure, relative density, open porosity, linear shrinkage, physicomechanical properties, and linear correlation of the elastic modulus and toughness of samples during plasma-spark sintering at pressing load 70 MPa in the range of 1200–1600 °C is shown. The synthesized powders of TiC, c-BN and c-ZrO₂, sintered at 1400 °C by the plasma-spark method, are characterized by intense crystallization of the phases. Sintered samples with different ratios of c-BN and c-ZrO₂ show the intensive development of mullite and TiC. An increase in the c-BN / c-ZrO₂ ratio promotes an active increase in c-BN and a less intensive increase in c-ZrO₂ in the range of 1200–1600 °C, and it causes the formation of a less uniform and densely sintered crystalline microstructure with a large number of pores at 1500 °C. This sample has lower values of physical and mechanical properties and a lower linear correlation of the modulus of elasticity and toughness in the range of 1200–1600 °C and lower crack resistance at 1500 °C. Ill. 9. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂-materials, plasma-spark sintering, properties.

UDC 546.26-462:[666.3:620.22-419.8]:66.091.3

Carbon nanotubes for the synthesis of ceramic-matrix composite (cleaning, dispersion, surface modification) (Review)

Belyakov A. V. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 30–39.

In connection with the continuing decrease in the cost of carbon nanotubes (CNT) and the promising properties of ceramic-matrix composites (CMC) reinforced with CNTs, their wide application in industry is on the agenda. It is necessary to create cheap technologies for the production of CNTs to do this. The review of the technological stages of the industrial production of complex-shaped products from KMK reinforced CNTs is given: the cleaning of raw materials after their production, the dispersion of aggregates and some methods for modifying their surface. Ref. 93. Tab. 3.

Key words: ceramic granule composites (CMC), ceramic granule nanocomposites (CMNC), carbon nanotubes (CNT), cleaning, disaggregation, surface modification.

UDC 620.22-419

Properties of different aluminum oxide powders and ceramics made of them

Tarasovskii V. P., Avgustov A. A., Omarov A. Yu., Rybalchenko V. V., Vasin A. A., Smirnov A. V., Shlyapin A. D. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 40–43.

Different aluminum oxide powders CL370, CT1200 SG and CT3000SG of Almatix GmbH (Germany) were studied to determine their service ability for obtaining

dense-sintered products by hot injection molding. The manufacturing technology parameters for given powders were experimentally determined and properties of ceramic materials thus obtained were investigated. The products manufactured according to the selected technology were transferred to real customers for their further testing. Ill. 3. Ref. 7. Tab. 9.

Key words: aluminum oxide, powders, fractional composition, alumina ceramics, casting capacity, microstructure.

UDC 666.3].762.85:661.811

The study of physico-chemical transformations in the process of low-temperature synthesis of zirconium carbide

Shishkin R. A., Kudyakova V. S., Zhirenkina N. V. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 45–48.

The joint reduction of zirconium oxide and sodium carbonate with the formation of zirconium carbide was studied. It was shown that with magnesium thermomes ZrO_2 and Na_2CO_3 , the reduction of ZrO_2 occurs in the range of 600–620 °C, and Na_2CO_3 — in the range of 590–610 °C. Thermodynamic calculations and the results of X-ray diffraction analysis allowed us to judge the transformations occurring in the synthesis process and the resulting reaction products. It has been established that the use of graphite as a carbon source does not lead to the formation of ZrC in the range of 700–900 °C, unlike Na_2CO_3 . Ill. 6. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: joint reduction, mechanism, zirconium carbide ZrC , sodium carbonate Na_2CO_3 , low-temperature synthesis.

UDC 544.228+54-165

Solid solution $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm6}$: V^{5+} , Mo^{5+}

Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., Pankratov A. A., Moskalenko N. I. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 49–54.

A solid solution of the composition $Ca_{12-x}(Al_{14}V_x)O_{33\pm6}$, ($0 \leq x \leq 0,07$) was synthesized. A combination of methods established the charge state of vanadium in a solid solution. The principle of filling with a dopant crystallographic positions in the structure of mayenite is proposed: vanadium cations replace a small number of aluminum positions, presumably in octahedral coordination. The temperature dependence of the electrical conductivity of $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ was studied by the impedance spectroscopy. It is shown that doping of mayenite with vanadium increases the value of electrical conductivity by an order of magnitude.

Key words: impedance spectroscopy, solid solution, mayenite, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

UDC 621.982.622.273,622.44

Genesis of ecotechnology efficiency in the production of dust-forming materials

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Makarov N. V. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 55–59.

A mathematical model of vortex dedusting is proposed. Equations for calculating the magnitude of the reduction in the required energy of the total absorption of dust particles, the effective wetting angle and the minimum diameter of the absorbed dust particles as a function of the angular velocity of rotation of liquid droplets are obtained. It is shown that vortex hydrodusting significantly reduces the size of the dispersed dust composition, water consumption, increasing the efficiency of dust suppression. Ill. 2. Ref. 12.

Key words: ecotechnology in the building materials industry, dust suppression, coagulation, hydrophobicity, circulation, wetting angle.

UDC 666.3:519.718

Introduction to micromechanics of ceramics. The system of operation of ceramic products

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Anikin V. N. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 60–64.

A system for the operation of ceramic products, for which they formulated the purpose, conditions and limits of functioning, the main and auxiliary functions, as well as interrelations with a higher level system and the environment, was proposed. It is shown that a detailed study of relationships in this system using the interdisciplinary methodology of micromechanics of ceramics can provide a solution to the problem of the reliability of ceramic products. Defined starting points for the formation of goals and objectives of micromechanics of ceramics. Ill. 1. Ref. 28.

Key words: ceramic products (CI), reliability, operation, ceramics micromechanics.

UDC 504.054

The influence of carbon sorbent surface properties on adsorption poly- and heterocyclic aromatic hydrocarbons

Soldatov A. I., Borovik S. I. // New Refractories. — 2019. — No 2. — P. 65–69.

The influence of the carbon sorbent surface structure and the affinity energy of a molecule to an electron on the adsorption of poly- and heterocyclic aromatic hydrocarbons is established. By adjusting the reducing ability of the carbon material, it is possible to control the process of adsorption and the selectivity of the sorbent relative to condensed aromatic systems. Ill. 2. Ref. 10. Tab. 3.

Key words: adsorption, carbon sorbents, aromatic hydrocarbons, reducing ability.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UzMetalMashExpo —

11-я Международная металлургическая выставка

27--29 марта 2019 г. г. Ташкент, Республика Узбекистан

www.ieg.uz