ISSN 1683-4518

ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепповых агрегатах

ХНИЧЕСКИЙ

НОВЫЕ

ЫЙ

ЕЖ

HA

ЧНО

Сырьевые материалы

И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ

- Производство и оборудование
 - Теппотехника 🗸
- Научные исспедования и разработки
 - Экопогия
 - Экономика и рынок





УЧРЕДИТЕЛЬ ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 8 АВГУСТ 2019

БЕТҮҮГЛОННУЯ КОЛЛЕГИЯ							
Г З	лавный редактор КАЩЕЕВ И. Д. ам. главного редактора АКСЕЛЬР	од л. м.					
БЕЛЯКОВ А.В. БОРЗОВ Д. Н. ВЕРЕЩАГИН В.И. ВОРОНИНА О.Б. ГОРБАНЕНКО В.М. ГОРОХОВСКИЙ А.М. ДАВЫДОВ С.Я. ДОРОГАНОВ В.А. ЗЕМЛЯНОЙ К.Г. КУЗНЕЦОВ Д.В. ЛЕБЕДЕВ Ю. Н. ЛУКИН Е.С. МОЖЖЕРИН В.А.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. ПИВИНСКИЙ Ю. Е. СОКОВ В. Н. СОКОЛОВ В. А. СОСКОВЕЦ О. Н. СТОЛИН А. М. СУВОРОВ С. А. ТАРАСОВСКИЙ В. П. ФИЛОНОВ М. Р. ШЕВЧИК А. П. ШЕШУКОВ О. Ю. ЮРКОВ А. Л.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ) ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА) EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ) GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ) JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША) MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА) PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ) RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ) SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА) STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА) WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)					
Научные редакторы Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына Художник-дизайнер Т. П. Кошкина Компьютерная верстка Т. П. Кошкиной Корректор Ю. И. Королёва							
Журнал зарегистрирован Федера по надзору в сфере связи, инф технологий и массовых ком Свидетельство о регистрации ПИ № ФС	льной службой ормационных 119 муникаций. 77-65789 от 20.05.2016 г.	Адрес редакции: 049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217) Тел.: (495) 955-01-82 E-mail: <u>ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.ru</u>					

Deringer

Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются в журнале **«Refractories and Industrial Ceramics»**, издаваемом международным информационно-издательским консорциумом «Springer» Отпечатано с готового оригинал-макета в ООО «Первая оперативная типография» 115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5 Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) в 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 23.08.19. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00. Заказ

СОЧЕРЖАНИЕ

CONLENL2

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ТЕПЛОТЕХНИКА

Колесников С. А., Ким Л. В., Дудин В. Р. Экспериментальное и численное исследование формирования теплофизических характеристик углеродных композиционных материалов. Сообщение 2. Численное моделирование работоспособности огнеупорной детали из углеродного композиционного материала....13

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Анализ возникновения, характеристика и способы минимизации технологических дефектов в керамических композитах с SiC-матрицей, получаемых методом жидкофазного силицирования.....23

Роот Л. О., Ильин А. П., Коновчук Т. В. К вопросу о механизме синтеза TiN, ZrN и HfN при сжигании смесей нанопорошка алюминия с диоксидами TiO₂, ZrO₂ и HfO₂.......44

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

RAW MATERIALS

HEAT ENGINEERING

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. Analysis of emergence, characterization and methods of imagining technological defects in ceramic composites with SiCmatrix obtained by liquid-phase silicification......23

Nesmelov D. D., Kozhevnikov O. A., Vikhman S. V., Novoselov E. S., Shatalkina I. V. Synthesis of LaB_6 -ZrB₂ powder mixture by borothermal reduction of $La(OH)_3$ and ZrO(OH)₂ co-precipitated in a boron suspension....38

Bogdanov S. P., Kozlov V. V., Shevchik A. P., Dolgin A. S. Young's modulus of corundum ceramics sintered from powders with a core-shell structure synthesized by iodine transport....55

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

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

КОНСТРУКЦИИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрены конструкции огнеупорного оборудования камер промежуточных ковшей сортовых машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Совершенствование оборудования обеспечивает эффективное формирование потоков металла и создает условия для повышения его качества. Проведена оценка работоспособности перегородок и порогов промежуточных ковшей МНЛЗ: прочность, отсутствие кавитации и условие, по которому скорость стали на границе раздела металл – шлак должна быть меньше допустимой.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), промежуточный ковш (ПК), потоки металла, моделирование.

КОНСТРУКЦИИ КОВША И ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

металле, поступающем в промежуточный Вковш (ПК) содержатся неметаллические включения (HB), которые с течением времени всплывают, так как имеют меньшую плотность [1]. Для удаления крупных НВ размером более 20 мкм применяют перегородки и пороги специальной конструкции. Устройства имеют различные форму, размеры и местоположение в ПК [2]. При установке таких устройств объем ПК разделяется на две и более камер: приемную, разливочные и реакционные. В приемную камеру поступает металл из сталеразливочного ковша через специальную трубу, в разливочных камерах происходит его истечение из ПК [3] (рис. 1). Анализ сушествующей компоновки четырехручьевой МНЛЗ [4] показал, что приемная камера ПК образована металлоприемником без разгрузочных отверстий и рядом стоящими порогами, разливочные камеры формируются порогами.

Путем математического моделирования установлено, что в приемной камере ПК и следующих разливочных камерах за порогами наблюдаются интенсивные вертикальные восходящие потоки и их скорость выше допустимой (до 0,16 м/с) [2]. Это приводит к интенсивному затягиванию НВ в металл и оголению его зеркала.

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



Рис. 1. Компоновка ПК четырехручьевой МНЛЗ до модернизации: 1 — ПК; 2 — сталеразливочный ковш; 3 — труба; 4 — стопор; 5 — механизм стопора; 6 — разливочные камеры ПК; 7 — порог разливочной камеры; 8 приемная камера ковша; 9 — донный металлоприемник; 10 — пороги приемной камеры

Конструкция новой компоновки приемной камеры четырехручьевой МНЛЗ (рис. 2, *a*) создана на базе донного металлоприемника с разгрузочными отверстиями и двух перегородок с переливными отверстиями на границе приемной камеры ПК МНЛЗ. Применение в ПК четырехручьевой МНЛЗ элементов разработанной системы распределения потоков стали обеспечивает гашение интенсивных скоростных поверхностных потоков в приемной камере ПК. На рис. 2, б показана компоновка четырехручьевой МНЛЗ на базе донного металлоприемника с разгрузочными отверстиями и четырех порогов с переливными отверстиями на границах приемной



Рис. 2. Два варианта компоновки ПК четырехручьевой МНЛЗ после модернизации: 1 — донный металлоприемник с пространственно ориентированными отверстиями (ПОО); 2 — перегородки приемной камеры с ПОО; 3 — порог разливочной камеры с ПОО; 4 — пороги приемной камеры с ПОО

и разливочных камер ПК МНЛЗ. Применение в ПК четырехручьевой МНЛЗ данной системы распределения потоков стали также обеспечивает гашение интенсивных скоростных поверхностных потоков в приемной камере ПК.

На рис. З показана компоновка приемной камеры четырехручьевой МНЛЗ на базе донного металлоприемника с разгрузочными отверстиями. Пороги выполнены с ПОО, наклоненными на заданный угол, который определяется особенностями работы МНЛЗ и уровнем стали в ковше [5].



Рис. 3. Компоновка приемной камеры ПК четырехручьевой МНЛЗ после модернизации: 1 — донный металлоприемник с ПОО; 2 — пороги приемной камеры с ПОО; 3 — защитная труба сталеразливочного ковша; 4 — приемная камера ПК

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КОНСТРУКЦИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША

Несмотря на то, что описанные устройства давно применяются при разливке стали, обоснованные методики оценки их расчета и конструирования развиты недостаточно. В работах [1, 5] представлены оценки работоспособности таких устройств. Прежде всего, перелив стали через отверстия в перегородках не должен сопровождаться кавитационными процессами, следовательно, требуется расчет устройства на кавитацию [1]. Представлены также рекомендации относительно размеров отверстий, их расположения, совокупной площади сечения и т. д. [1]. В статье [5] приводятся основные критерии работоспособности перегородок и порогов ПК МНЛЗ, а также основные расчетные зависимости, полученные аналитическим путем, на основе известных выражений механики жидкости и газа [6]. Расчет работоспособности перегородок и порогов включает расчет устройств на стойкость и по условию движения стали на границе раздела металл – шлак.

Стойкость устройства к воздействию агрессивной среды определяется эрозионной стойкостью и прочностью, т. е. способностью выдерживать приложенные нагрузки без разрушения. Эрозионная стойкость определяется расчетом устройств на кавитацию [1]. Это предположение справедливо, так как эрозионное разрушение вследствие химических реакций между огнеупорным материалом и расплавом наблюдается на уровне шлакового пояса [7]. Нагрузки на перегородку в районе шлакового пояса минимальны, и разрушение ее верхней части не приводит к серьезным нарушениям работы ПК. Сами пороги со шлаком не взаимодействуют [2].

Расчет устройств на кавитацию изложен в работе [1]. При расчетах перегородок и порогов на прочность делается допущение, что в начальный момент разливки при заполнении ПК сталь в приемной камере устанавливается на уровне устройства, а в разливочных камерах металл отсутствует. При таком упрощении неизбежны ошибки, однако они направлены в сторону увеличения запаса прочности устройства [5].

Действующее на устройство гидростатическое давление определяется по зависимости

$$p_{\rm cp} = \frac{1}{2} \rho g h_{\rm cr}$$

где ρ — плотность стали, кг/м³; *g* — ускорение свободного падения, м/с²; *h*_{ст} — высота уровня стали в приемной камере ковша, м.

По известным напряжениям, полученным в результате расчета [8] или проведенного математического моделирования, можно рассчитать минимальную толщину конструкции оборудования ковша: порога, металлоприемника, перегородки [5, 9]. Проверка работоспособности по условию движения стали на границе раздела металл – шлак необходима, так как конструктивные особенности применяемых устройств [10] способствуют образованию более интенсивных течений на границе раздела металл – шлак. Условие работоспособности звучит следующим образом: скорость стали на границе раздела металл – шлак не должна превышать допустимой скорости:

$$u_i \le [u_i],\tag{1}$$

где u_i — скорость стали на границе раздела металл – шлак, м/с; $[u_i]$ — допустимая скорость на границе раздела металл – шлак, м/с.

В работе [11] изучены причины затягивания покровного шлака в кристаллизаторе. Было показано, что затягивание шлакообразующей смеси происходит при скорости движения стали у поверхности, превышающей 0,2 м/с. Однако волнообразование на поверхности расплава в ПК происходит гораздо интенсивнее, поэтому значение допустимой скорости было уменьшено в 1,5 раза и составило [u_i] = 0,13 м/с.

Скорость на границе раздела металл – шлак при установке перегородки была получена аналитически на основании известных зависимостей механики жидкости и газа, описывающих струйные течения [12]. Затопленные струи на некотором удалении от перегородки сливаются в сплошной поток, определить скорости металла в этом потоке можно, применив к струйным течениям принцип суперпозиций [2]:

$$\vec{u} = \sum_{i=1}^{m} \vec{u}_{i},\tag{2}$$

где \vec{u} — суммарный вектор скорости стали, м/с; \vec{u}_i — вектор скорости металла в затопленной струе, создаваемой *i*-тым отверстием, м/с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ КОНСТРУКЦИЙ ПРИЕМНОЙ КАМЕРЫ КОВША

Задачи решали численными методами путем математического моделирования [13], при этом были описаны и смоделированы следующие процессы:

1. Движение потоков стали в объеме подсистемы струя металла из сталеразливочного ковша – металлоприемник с ПОО – струи металла в приемной камере ПК – пороги приемной камеры.

2. Распределение НВ при разливке стали в приемной камере ПК.

Математическая модель основана на уравнении Навье – Стокса для жидкого металла и уравнении неразрывности потока для несжимаемой жидкости [5].

Соответствующие уравнения имеют вид [9]:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \left(\vec{u} \cdot \nabla\right) \vec{u} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u},$$

$$\rho \nabla \vec{u} = 0,$$
(3)

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 HB) в модели постоянна;

объем сталеразливочного ковша изначаль но заполнен сталью полностью;

- объем ПК изначально заполнен сталью;

- жидкость (сталь) является вязкой и несжимаемой.

Было проведено математическое моделирование потоков жидкого металла [15] для оценки влияния потоков металла на конструкции оборудования приемной камеры ковша [16]. Это необходимо для представления рекомендаций по совершенствованию технологий разливки стали [17], огнеупорных конструкций ПК [18]. При анализе результатов моделирования оценивали параметры полных давлений (рис. 4) на поверхности порога приемной камеры в ПК, расположенного на границе приемной камеры ковша, и напряжений в пороге (рис. 5).

Представлены величины давлений на поверхности порога приемной камеры, возникающих под воздействием жидкой стали, находящейся в камере ковша, и потоков стали при максимально возможном рабочем уровне металла в ковше (см. рис. 4).

Установлен характер давлений, действующих на поверхностях конструкций, расположенных в приемной камере ПК, при использовании порогов с ПОО. Площадь ПОО и угол наклона их



Рис. 4. Давление на поверхностях порога приемной камеры ковша: 1 — боковые поверхности ковша; 2 — огнеупорная конструкция – порог; 3 — переливные отверстия порога; 4 — дно приемной камеры ковша



Рис. 5. Напряжения в элементах конструкций порога приемной камеры

осей определяли с учетом технологических параметров разливки (скорость движения стали из разливочного отверстия ковша, размер непрерывнолитой заготовки). Результаты математиче-

Библиографический список

1. *Ефимов, В. А.* Технологии современной металлургии / *В. А. Ефимов, А. С. Эльдарханов.* — М. : Новые технологии, 2004. — 784 с.

2. Vdovin, K. N. Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four-strand continuous caster / K. N. Vdovin, Viktor V. Tochilkin, Vasilii V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, N $_{\rm P}$ 1. — P. 6–8. DOI: 10.1007/ s11148-016-9916-7.

Вдовин, К. Н. Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 3–5.

3. **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. Improved tundish refining of steel in continuous-casting machines / V. N. Gushchin, V. A. Ul'yanov // Steel in Translation. -2017. - Vol. 47, \mathbb{N} 5. -P. 320–324. DOI: 10.3103/S0967091217050060.

4. Бондаренко, И. В. Освоение технологии производства круглой литой заготовки из колесной стали, предназначенной для производства цельнокатаных железнодорожных колес / И. В. Бондаренко, Е. М. Алексеев, К. В. Баранчиков [и др.] // Бюллетень «Черная металлургия». — 2015. — № 5. — С. 22–24.

5. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. *Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Нефедов* [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 3. — С. 23–27.

Vdovin, K. N. Intake chamber of the tundish in a continuous slab-casting machine / K. N. Vdovin, E. A. Melnichuk, A. V. Nefedov [et al.] // Steel in Translation. — 2014. — Vol. 44, $N \ge 3$. — P. 186–189.

6. **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, N = 3. -P. 407–415.

ского моделирования показали необходимость модернизации конструкций приемной камеры ПК сортовой МНЛЗ, а именно порогов, обеспечивающих рациональное движение потоков стали [14] в объеме ковша.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика расчета работоспособности перегородок и порогов промежуточных ковшей МНЛЗ позволяет определить основные размеры элементов ПК с позиции выполнения им заданной функции (рафинирования стали), а также создать конструкцию нового комплекта огнеупорных конструкций приемной камеры ПК: металлоприемник с ПОО, два порога приемной камеры с ПОО для четырехручьевого симметричного ПК сортовой МНЛЗ. В качестве критериев работоспособности были приняты прочность, отсутствие кавитации и условие, по которому скорость на границе раздела металл – шлак должна быть меньше допустимой.

7. *Kashcheev, I. D.* Developing refractory concretes of alumosilicate- 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.

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.

8. **Сотников, А. Л.** Диагностирование электромеханического привода механизма качания кристаллизатора МНЛЗ / А. Л. Сотников // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2016. — Т. 59, № 5. — С. 334-338. DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-334-338.

9. *Vdovin, K. N.* Improvement of the process of metal casting and the design of refractory equipment of the «tundish ladle – open jet – mold» system of a continuous billet-casting machine / *K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, O. A. Filatova* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, \mathbb{N} 3. — P. 237–240. DOI: https://doi.org/10.1007/ s11148-018-0213-5.

Вдовин, К. Н. Совершенствование процесса разливки металла и конструкции огнеупорного оборудования системы промежуточный ковш – открытая струя – кристаллизатор сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, О. А. Филатова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 6. — С. 3–7. DOI: https://doi. org/10.17073/1683-4518-2018-6-3-7.

10. **Куклев, А. В.** Оптимизация гидродинамических характеристик промежуточного ковша УНРС с целью удаления экзогенных неметаллических включений / *А. В. Куклев, В. В. Тиняков, 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. Tinyakov, Yu. M. Aizin [et al.] // Metallurgist. — 2004. — Vol. 48, № 3/4. — P. 153–157. DOI: 10.1023/B:MELL.0000037176.66145.e8.

11. Перспективы исследований высокоскоростной непрерывной отливки обычных слябов из углеродистой стали // Черметинформация. Приложение к изданию «Новости черной металлургии за рубежом». — 2002. — № 4. — С. 20-27.

12. **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.

13. **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.

14. *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.

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. 15. **Вдовин, К. Н.** Синтез процесса разливки металла и конструкций огнеупорного оборудования системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, О. А. Филатова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 8. — С. 9–13. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-8-9-13.

16. **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.

17. **Odenthal, H.-J.** Numerical and physical of tundish flow phenomena / *H.-J. Odenthal, R. Bolling, H. Pfeifer* // Steel Res. Int. -2003. -Vol. 74, Ne 1. -P. 20, 44-55.

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.

> Получено 15.04.19 © К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, О. А. Филатова, Виктор В. Точилкин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. х. н. М. Х. Руми (🖂), Ш. К. Ирматова, к. т. н. Ш. А. Файзиев, М. А. Зуфаров, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, Г. М. Арушанов

> Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце» АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

^{УДК 666.762.16} АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ЛЕГКОВЕСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУХАРНОЙ ГЛИНЫ АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКИСТАНА

Изучена возможность использования сухарной глины Ангренского месторождения для производства легковесных огнеупоров. Определены фазовый состав и свойства исходных сырьевых материалов и композиций на их основе. Показано, что оптимальным сочетанием физико-технических свойств (предел прочности при сжатии 7–10 МПа, кажущаяся плотность 1,1–1,2 г/см³) обладают образцы легковесных огнеупоров на основе сухарной глины, содержащие 20–40 мас. % черной углистой глины с выгорающей добавкой в виде кокса.

Ключевые слова: легковесные огнеупоры, муллит, кристобалит.

Известно, что при разработке составов масс для производства огнеупорных теплоизоляционных изделий используют всевозможные каолины, глины, полевые шпаты, высокоглиноземистые минералы, а также техногенные отходы. В Узбекистане в качестве глинистых материалов наиболее востребованы обогащенные и необогащенные первичные и вторичные каолины Ангренского месторождения. Кроме того, замена традиционных сырьевых материалов на более экономичные является актуальной задачей. Анализ имеющихся данных о наличии в стране различных видов огнеупорного сырья позволил выявить ряд перспективных глинистых материалов для разработки составов масс легковесных огнеупоров. Среди рассмотренных материалов прежде всего следует выделить два вида - сухарную и черную углистую глины Ангренского месторождения, которые в настоящий момент не используются производителями огнеупорной продукции.

Известно, что сухарные глины могут быть использованы в качестве отощителя при производстве изделий строительной керамики [1–6] и могут применяться в технологии шамотных огнеупоров [7–9]. Вместе с тем в современной литературе недостаточно сведений о технологических разработках в области бесшамотных легковес-

> ⊠ M. X. Руми E-mail: marinarumi@yandex.ru

ных алюмосиликатных огнеупоров с использованием сухарных глин. Углистые глины также нашли применение в получении огнеупоров [10, 11]. Сухарные и углистые глины при 1200 °С образуют пористый черепок, что немаловажно при получении легковесных огнеупоров [12].

Изучены свойства сухарной и черной глин Ангренского месторождения и определены составы масс для легковесных огнеупоров на их основе. Состав сырьевых материалов определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН УМ-1, Си K_{α} -излучение), физикотехнические характеристики — в соответствии с ГОСТ 2409–2014 и 5402–91. Анализ элементного составаимикроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVOMA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy фирмы Oxford Instruments.

Образцы для исследований получали из порошков исходных сырьевых материалов (фракция < 0,1 мм) влажностью 6 % путем полусухого прессования при удельном давлении 10 МПа. Образцы легковесных огнеупоров получали при тех же условиях из шихты, содержащей сухарную и черную глину, с добавлением в качестве выгорающей добавки кокса. Обжиг осуществляли в высокотемпературных печах на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 50–100 °С/ч с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Также была проведена выдержка при 900–1000 °С в течение 2 ч для выжигания кокса.

В таблице приведены данные по химическому составу исходных глин. Минералогический состав представлен α-кварцем и каолинитом. Содержание α-кварца составляет в сухарной глине ~90 %, в черной ~45 %.

	Содержание оксидов, %											
Глина	SiO ₂	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + FeO$	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P_2O_5	TiO ₂	MnO	H ₂ O ₁₀₅	$\Delta m_{ m npk}$
Черная	39,90-	23,25–	0,60-	0,73-	0,10-	1,05-	0,13-	-	0,54-	0,01-	0,11-	28,34-
_	41,51	25,3	1,08	1,96	0,51	1,85	0,41		0,55	0,07	0,18	33,25
Сухарная	65,30-	16,14-	1,50-	0,60-	0,30-	0,09-	0,48-	0,06-	0,45-	0,01-	0,18-	6,08-
	74,03	21,58	1,84	0,70	0,60	0,11	0,52	0,41	0,50	0,03	0,45	8,40

Химический состав сухарной и черной углистой глины Ангренского месторождения

Характер фазообразования в процессе обжига глин соотносится с их химическим составом. Отношение Al_2O_3/SiO_2 в черной глине в среднем в 2 раза выше, чем в сухарной, что обуславливает больший выход муллита при температуре выше 1200 °С (рис. 1). При этом повышенное содержание оксидов железа и пониженное оксидов щелочных металлов в сухарной глине способствует развитию кристобалита [12, 13].

В диапазоне 1000-1300 °С сухарная глина сохраняет постоянство таких свойств, как усадка, водопоглощение и кажущаяся плотность (рис. 2). Вместе с тем наблюдается заметное увеличение предела прочности при сжатии при повышении температуры обжига (рис. 3). Черная глина спекается во всем интервале температур обжига. При этом прочность обожженных образцов, в отличие от остальных показателей, изменяется нелинейно. Уменьшение предела прочности при сжатии при температуре обжига выше 1300 °С может быть обусловлено растрескиванием образцов.

Дальнейшие исследования проводили на образцах легковесных изделий, составы которых: сухарная глина (< 0,1 мм) 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 и 20 мас. %, остальное — черная глина (< 0,1 мм); кокс 30 мас. % (сверх 100 %). Свойства изделий показаны на рис. 4.

Увеличение содержания черной глины в шихте приводит к возрастанию кажущейся плотности и линейной усадки, а также к снижению



Рис. 1. Содержание кристаллических фаз в сухарной (*a*) и черной глине (*б*) при различных температурах обжига: 1 — α-кварц; 2 — муллит; 3 — кристобалит



Рис. 2. Водопоглощение (1, 2) и кажущаяся плотность (3, 4) сырьевых материалов в зависимости от температуры обжига: 1, 3 — сухарная глина; 2, 4 — черная глина



Рис. 3. Линейная усадка (1, 2) и предел прочности при сжатии (3, 4) сырьевых материалов в зависимости от температуры обжига: 1, 3 — сухарная глина; 2, 4 — черная глина



Рис. 4. Свойства образцов легковесных материалов на основе сухарной глины, обожженных при 1300 и 1350 °C: *а* — водопоглощение и кажущаяся плотность; *б* — линейная усадка и предел прочности при сжатии

водопоглощения. Предел прочности при сжатии достигает максимума при содержании черной глины 40 мас. %, а затем падает, что вполне согласуется с поведением чистой черной глины при обжиге. При содержании черной глины 20-40 мас. % образцы легковесных огнеупоров с выгорающей добавкой в виде кокса обладают оптимальным сочетанием физико-технических характеристик. При этом по таким показателям, как предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность, они полностью соответствуют требованиями ГОСТ 5040-2915. Температура обжига при этом составляет 1300-1350 °С.

Выявлено закономерное изменение соотношения между кремнеземными кристаллическими фазами и муллитом в сторону увеличения содержания последнего при уменьшении содержания сухарной глины в составе шихты. На рис. 5 показаны дифрактограммы образцов, содержащих 30, 40 и 70 мас. % черной глины. Отношение Al₂O₃/SiO₂ для данных составов состав-





ляет 0,35, 0,38 и 0,48 соответственно (в муллите $Al_2O_3/SiO_2 = 2,5$).

Микроструктура легковесных образцов (рис. 6) представлена зернами отощителя размером 5-30 мкм, а также зернами короткопризматического первичного муллита размером 0,7-2,0 мкм, кристаллизующегося на стеклофазе алюмосиликатного состава [14-17].

Отмечено наличие пор размером 1–500 мкм (с преобладанием пор размером 1–5 мкм) и областей, для которых отношение Al/Si находится в диапазоне 0,22–0,36 и 0,45–0,48 (0,41–0,53) с отдельными участками Al/Si = 0,77. Первый диапазон показывает соотношение элементов в зернах отощителя и близок к соотношению указанных элементов для сухарной глины (Al/Si = = 0,25–0,36 в зависимости от химического состава пробы) (рис. 7).

Большее значение соотношения данных элементов свидетельствует о формировании муллита. Однако в условиях проведения рентгеноспектрального анализа (ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пробы 500·10⁻¹² A), размер зоны возбуждения характеристического излучения (~10 мкм) превышает размеры кристаллов муллита [18]. Поэтому отношение Al/Si фактически отражает суперпозицию элементного состава кристаллов муллита, аморфной стеклофазы и кристаллических фаз в виде кристобалита или α-кварца.

При повышении содержания черной глины происходит увеличение количества муллита. Наблюдается граница между черной глиной с большим количеством мелкокристаллического муллита и крупными зернами сухарной глины (см. рис. 6, *e*). Отчетливо видно наличие трещин различной толщины и протяженности на плотноспекшемся материале, которые являются причиной уменьшения предела прочности при сжатии образцов, содержащих более 40 мас. % черной глины (см. рис. 6, *д*).

Следует отметить образование значительного количества кристобалита в образцах легковесных огнеупоров, в отличие от исходных глин



10

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ



Этомонт	Содержание элементов, мас. %					
Элемент	спектр 17	спектр 18	спектр 19			
0	56,16	53,98	54,36			
Al	10,45	14,10	13,86			
Si	32,03	29,64	28,90			
Fe	1,05	1,44	1,59			
Ca	-	0,47	0,40			
K	-	0,37	0,55			
Ti	-	-	0,35			
S	0,30	-	-			
Сумма	100	100	100			
Al / Si	0,33	0,48	0,48			

Этомонт	Содержание элементов, мас. %					
Элемент	спектр 20	спектр 21	спектр 22			
0	53,65	52,0	51,31			
Al	9,63	13,7	13,53			
Si	34,38	30,2	31,51			
Fe	1,15	2,1	1,78			
Ca	0,68	0,9	0,77			
K	0,51	0,7	0,66			
S	-	0,4	0,44			
Сумма	100	100	100			
Al / Si	0,29	0,45	0,43			



0.701/0777	Содержание элементов, мас. %					
Элемент	спектр 14	спектр 15	спектр 16			
0	51,48	54,80	52,42			
Al	7,63	13,35	12,87			
Si	34,11	25,58	28,85			
Fe	3,00	3,47	2,03			
Ca	1,37	1,92	1,79			
K	1,21	0,88	2,04			
S	0,69	-	-			
Ti	0,51	-	-			
Сумма	100	100	100			
Al / Si	0,22	0,50	0,45			

Рис. 7. Элементный состав образцов алюмосиликатных легковесных огнеупоров на основе сухарной глины с содержанием черной глины 30 (*a*), 40 (*б*) и 70 мас. % (*в*), обожженных при 1300 °С

при обжиге. Кроме того, увеличение содержания в составе массы черной глины также приводит к увеличению содержания кристобалита, что может являться дополнительной причиной снижения механической прочности образцов. Более детальное рассмотрение данного процесса требует проведения дальнейших исследований.

При содержании черной глины 20-40 мас. % образцы легковесных огнеупоров с выгорающей добавкой в виде кокса обладают оптимальным сочетанием физико-технических характеристик. При этом по таким показателям, как предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность, они полностью соответствуют требованиям ГОСТ 5040–2915. Температура обжига при этом составляет 1300–1350 °C. Содержание Al_2O_3 в легковесных огнеупорах не превышает 27 мас. %, что несколько ниже необходимых 28 мас. % для шамотных огнеупоров марки ШТ-1,3. Принимая во внимание, что в ГОСТе допускается

по согласованию с потребителем содержание Al₂O₃ менее 28 мас. %, можно полагать, что разработанные составы могут эффективно работать в качестве теплозащиты в менее ответственных зонах.

* * *

Выражаем благодарность Н. Э. Искандарову, м. н. с. ЦПТ при Министерстве инновационно-

Библиографический список

1. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.

2. Дудеров И. Г. Общая технология силикатов : учебник для техникумов / И. Г Дудеров. — М. : Стройиздат, 1987. — 560 c.

3. Сидоренко А. В. Геология СССР. Т. IV. Центр Европейской части СССР (Московская, Владимирская, Ивановская, Калининская, Калужская, Костромская, Рязанская, Тульская, Смоленская и Ярославская области). Полезные ископаемые / А. В. Сидоренко. — М. : Недра, 1974. — 200 с.

4. Солодкий, Н. Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие / Н. Ф. Солодкий, А. С. Шамриков, В. М. Погребенков; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Томск : Изд-во ТПУ, 2009. — 332 с.

5. Amkpa, J. A. Influence of sintering temperatures on physico-mechanical properties and microstructure of refractory fireclay bricks / J. A. Amkpa, N. A. Badarulzaman, A. B. Aramjat // International Journal of Engineering and Technology (IJET). — Dec. 2016 / Jan. 2017. — Vol. 8, № 6. — P. 2588–2593.

6 Kawamura, Junichi. Effect of particle-size distribution on characteristics of castable refractory / Junichi Kawamura, Kisaburo Ariyoshi, Teruo Yoshikata, Masakatsu Yamasaki // Journals Free Access. — 1977. — Vol. 85, № 979. — P. 101–110. https://www.jstage.jst.go.jp/ article/jcersj1950/85/979/85 979 101/ article/-char/en

7. Вольфкович, С. И. Общая химическая технология / С. И. Вольфкович, А. П. Егоров, З. А. Роговин [и др.]; под ред. С. И. Вольфковича. — М. : Изд-во химической литературы, 1959. — 848 с.

8. Пат. 2148566 Российская Федерация. Шихта для производства шамотных изделий и способ приготовления огнеупоров / Шатохин И. М. ; заявитель и патентообладатель — Шатохин И. М. — № 98114666/03 ; заявл. 11.08.98 ; опубл. 10.05.00, Бюл. № 13.

9. Коновалова, О.А. Алюмосиликатные огнеупоры на основе минерального сырья Западной Сибири : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / О. А. Коновалова. — Томск. 2002. — 19 с.

10. Sennikov, S. G. Use of the carbonaceous clay from the Latnenskoe deposit / S. G. Sennikov, M. V. Sennikova, S. M. Emtsova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. - 1997. -Vol. 38, № 11/12. — P. 460-462.

го развития Республики Узбекистан за помощь проведении электронно-микроскопических в исследований.

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88 Государственной научно-технической программы прикладных исследований Министерства инновационного развития Республики Узбекистан»

11. Stolboushkin, A. The investigation of the matrix structure of ceramic brick made from carbonaceous mudstone tailings / A. Stolboushkin, O. Fomina, A. Fomin // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. -2016. — 124 012143 doi:10.1088/1757-899X/124/1/012143. https://www.researchgate.net/publication/301571099

12. Будников, П. П. Влияние минерализаторов на процесс муллитизации глин, каолинов и синтетических масс / П. П. Будников // Журнал прикладной химии. — 1946. — Т. 19, № 10/11. — С. 230.

13. Полубояринов, Д. Н. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Д. Н. Полубояринов. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

14. Chen, Chin-Yi. Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies / Chin-Yi Chen, Tuan Wei-Hsing // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — № 5. — P. 1121–1126 http:// ntur.lib.ntu.edu.tw/bitstream/246246/95442/1/37.pdf

15. Chen, C. Y. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts / C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan // Ceram. Int. - 2000. - № 26. - P. 715-720. https://pdfs.semanticscholar.org/092e/e5b 1ea4fba1ac960293e4c31606a1dccb897.pdf

16. Martin-Marquez, J. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies / J. Martin-Marquez, J. Ma. Rincon, M. Romero // J. Eur. Ceram. Soc. - 2010. - Vol. 30, № 7. — P. 1599–1607. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.002 http://digital.csic.es/bitstream/10261/134268/1/Journal%20 of%20the%20European%20Ceramic%20Society%2030,%20 %207,%20%202010,%20%201599%E2%80%931607.pdf

17. Xiang, Wang. Emulsion-templated high porosity mullite ceramics with sericite induced textured structures / Xiang Wang, Jin-hong Li, Wei-min Guan [et al.] // Mater. Des. - 2016. - Vol. 89. - P. 1041-1047. http://www.cugb.edu.cn/uploadCms/file/20600/papers upload/2016100817412722017.pdf

18. Милейко, С. Т. Монокристаллические волокна муллита, получаемые методом внутренней кристаллизации / С. Т. Милейко, А. В. Серебряков, В. М. Кийко [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2009. — № 2. — С. 47-60. ■

> Получено 31.01.19 © М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, Ш. А. Файзиев, М. А. Зуфаров, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, Г. М. Арушанов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019 НТТР//ЕИКОМАТ 2019 Г. НТТР//ЕИКОМАТ 2019 Г.

Стокгольм, Швеция



ТЕПЛОТЕХНИКА

Д. т. н. С. А. Колесников (🖂), Л. В. Ким, В. Р. Дудин

АО «НИИграфит», Москва, Россия

УДК 666.762.81:620.22-419.8]:621.3.035.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. Сообщение 2. Численное моделирование работоспособности огнеупорной детали из углеродного композиционного материала^{*}

Исследованы прогрев углеродной детали и теплофизические свойства углеродного материала в интервале от 300 до 2500 К. Выявлен дискретно-гетерогенный механизм прогрева поверхности многомерноармированного углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) при высокоскоростном нагреве детали. С учетом испытаний углеродных материалов в интервале от 300 до 3000 К проведен численный анализ напряженного состояния детали, которое рассмотрено как следствие стеснения деформации разогретых частей детали относительно холодными фрагментами. Найдены уровни коэффициента безопасности в различных частях детали. Показано, что дополнительное повышение термопрочности как одной из составляющих характеристик комплексного понятия огнеупорности детали из УУКМ связано с высокой теплопроводностью 1D-армированных стержней структуры.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), конструкционный графит, дискретно-гетерогенный механизм теплопроводности, поверхность армированной детали, радиоизотопный генератор, теплозащитный корпус радиационного источника тепла (ТЗК РИТ).

введение

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят практическое применение в основном для изготовления огнеупорных конструкций. Первыми этапами проектирования изделий в таком случае являются анализ и исследование теплофизических характеристик материала, а также оценка его теплового состояния. УУКМ содержат углеродные компоненты, различающиеся надмолекулярной структурой и схемой армирования. Исследованию теплофизических характеристик УУКМ посвящен ряд фундаментальных работ [1, 2].

В публикации [1] представлены результаты исследований теплопроводности и температуропроводности в интервале от 250 до 2000 К группы композиционных материалов двумерной схемы армирования на основе углеродных волокон из полиакрилонитрила или вискозы с раз-

* Сообщение 1 статьи опубликовано в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2019 г.

⊠ C. A. Колесников E-mail: Skolesnikov02@mail.ru личными углеродными матрицами. Показано, что, хотя теплопроводность композитов в широком интервале температур может изменяться весьма несущественно, их температуропроводность снижается в несколько раз. В публикации [2] приведены результаты исследования теплофизических характеристик ряда углеродных волокон на основе синтетических прекурсоров. Установлено, что теплопроводность волокон из полиакрилонитрила в противоположность конструкционному графиту повышается с ростом температуры до 2000 К. Выявленная особенность углеродных материалов значительно влияет на темп прогрева деталей в высокотемпературной среде. Так, в более высокотемпературной области температуропроводность уменьшается в несколько раз и скорость развития температурного фронта затормаживается.

Структурный характер формирования неравновесного во времени температурного поля рабочих поверхностей углерод-углеродных деталей, как показано в статье [3], приводит к разной скорости окисления их поверхности при кратковременной эксплуатации (~8 с) и более продолжительной (от 60 до 120 с) при одинаковой температуре среды. Авторами [3] установлен эффект влияния теплопроводности фрагментов рабочих поверхностей на скорость их деградации. По результатам микроструктурного анализа окисления и абляции поверхности УУКМ установлено, что к существенным факторам, влияющим на долговечность огнеупорной поверхности, относится схема армирования материала, которая формирует теплофизические свойства рабочей поверхности и определяет скорость разрушения детали в целом [4].

Авторы статьи [5] теплопроводность углеродного композита увязывают в единую модель с учетом свойств углеродного волокна, углеродной матрицы, пористости и теплофизических свойств интерфазного слоя и газовой сре-Разработанная модель дает возможность лы оценить изменение теплофизических свойств УУКМ в вакууме или воздушной среде. В отечественной практике исследовали связь структуры армирующего каркаса со стойкостью УУКМ в скоростных высокотемпературных потоках. Разработан [6] армирующий каркас УУКМ, который выполнен в виде пространственной структуры с гексагональной трансверсально-изотропной укладкой армирующих элементов. Такая схема армирования получила обозначение 4D-L. В данном случае термин «изотропная» характеризует только осесимметричность структуры каркаса, в которой стержни каждого из трех трансверсальных направлений расположены под одинаковым углом друг к другу ($\alpha = 120^{\circ}$). Особое внимание уделено исследованию влияния неоднородностей композиционных теплозащитных материалов на теплообмен и изменение формы поверхности при уносе. Установлено распределение давления по выпуклым притуплениям, в том числе по сфере, в высокоскоростных потоках.

В результате исследований [7] совокупности основных характеристик материала: скорости деградации, термопрочности, шероховатости рабочей поверхности было принято решение о пределе работоспособности материалов. Общий вид готового изделия представлен в публикации [8]. Внешняя поверхность изделия на основе каркаса [6] имеет выходы стержней Z-схемы армирования навстречу потоку. Трансверсально-изотропно расположенные стержни формируют характерную муаровую поверхность с выходом на рабочую поверхность по касательной к окружности. Для материалов объемной структуры армирования в настоящее время, как правило, исследуют интегральные физико-механические и теплофизические свойства, хотя и приводятся свойства исходной матрицы и углеродного волокна [9].

В статьях [10, 11] предложена структурная модель формирования теплопроводности УУКМ с учетом свойств углеродных веществ армирующего наполнителя, углеродной матрицы и схемы армирования. В результате на основе расчетной модели показано, что в УУКМ, армированных высокомодульными углеродными волокнами, обладающих высокой теплопроводностью, температура рабочей поверхности огнеупорной конструкции в скоростном набегающем потоке может быть неоднородной. Величина неоднородности и время ее существования определяются температуропроводностью фрагментов структурной ячейки и длительностью экспозиции. Неоднородность температурного поля по поверхности может приводить к развитию характерной микрогеометрии поверхности и влиянию на механизм взаимодействия рабочей поверхности детали с газовой средой.

Пример применения огнеупорных УУКМ в современной отечественной и зарубежной технике — конструкция теплозащитного корпуса генератора тепловой энергии от воздействия внешних тепловых потоков и термомеханических воздействий. Требования к радиационному источнику тепла (РИТ) и радиоизотопному термоэлектрическому генератору (РИТЭГ) космического назначения изложены в Резолюции 47/68 Генеральной Ассамблеи ООН «Принципы, касающиеся использования ядерных источников энергии в космическом пространстве» [12] и в ГОСТ 18696-90 «Генераторы радионуклидные термоэлектрические», тип Т, группа 6». В ранних вариантах конструкций РИТ корпус аппарата «Луноход» в отечественных программах изготавливали из высокоплотного конструкционного графита. Заготовки из этого графита имели следующие характеристики: кажущаяся плотность 1860–1960 кг/м³, предел прочности при растяжении 14,7 МПа, при сжатии 67 МПа, модуль упругости 8,8 ГПа, теплопроводность 130 Вт/(м·К) при 20 °C, ТКЛР 6,6·10⁻⁶ 1/К, удельное электросопротивление 5-8 мкОм·м, степень черноты при 2300 °С 0,85. Однако известно, что графит изготавливают на основе порошкообразных наполнителей и они не могут иметь высокую стойкость к термическому удару. Для устранения этого недостатка конструкцию теплозащитного корпуса (ТЗК) выполняли с глубоким оребрением относительно толстостенного корпуса.

При внедрении в практику конструирования УУКМ в американских программах Apollo появились относительно тонкостенные корпуса РИТ из новых УУКМ. Масса и габаритные размеры конструкции резко уменьшились. В составе китайского лунохода Yutu в 2013 г. и на его посадочном модуле использованы РИТ и РИТЭГ, в составе которых применены углеродные блоки, разработанные и изготовленные в АО «НИИграфит» из УУКМ КМ-ВМ-4D и КМ-ВМ-2D [13].

В РФ развиваемые конструкции РИТЭГ для аппаратов «Марс-96» и «Экзомарс-98» состоят из ряда основных узлов, обеспечивающих его функционирование длительное время независимо от внешних условий: радионуклидного теплового блока (ТБ), термоэлектрического преобразователя (ТП), теплоизоляции, узлов крепления ТБ и ТП в корпусе РИТЭГ [14]. Радиоизотопные

генераторы имеют систему защитной оболочки, спроектированной и сконструированной таким образом, чтобы выдерживать тепловые и аэродинамические нагрузки во время возвращения в верхние слои атмосферы в предвидимых орбитальных условиях, в том числе при входе с высокоэллиптических или гиперболических орбит, если это имеет место. Аэродинамическое торможение корпуса спускающегося объекта приводит к образованию на его пути слоя заторможенного воздуха с повышенным давлением (давление торможения Р_т) [15]. Заторможенный поток воздуха за скачком уплотнения разогревается до температуры торможения $T_{\rm T}$ (для аппарата типа «Марс-96» до 2600 К) и является источником конвективного нагрева наветренной поверхности корпуса РИТЭГ до температуры *Т*_W (для аппарата типа «Марс-96» до 2000 К). Средняя температура РИТЭГ определяется температурой тепловыделения при радиоактивном распаде плутония (Тср ~ 750 К). Время наиболее интенсивных термических воздействий в рабочем режиме 10-15 с. Схема теплового блока изделия «Ангел» [16], примененного в составе аппарата «Марс-96», показана на рис. 1.

Высокотемпературный этап эксплуатации ТЗК РИТ начинается внезапным скоростным (1–15 с) по сравнению со скоростью последующего прогрева изделия (200–1500 с) подъемом температуры внешней среды. В результате неравномерного прогрева в объеме конструкции развивается поле термических напряжений. Напряженно-деформированное состояние свободных (незащемленных) деталей при действии тепловых нагрузок определяется главным образом перепадом температур по стенке, а степень



Рис. 1. Схема конструкции корпуса РИТ изделия «Ангел»: 1 — металлический корпус; 2 — углеродуглеродный корпус; 3 — углеродная теплозащита; 4 — углерод-углеродная композитная крышка; 5 — конструкция металлического корпуса; 6 — таблетки радиоизотопного материала; 7 — графитовый корпус; 8 — схема этапа прогрева

работоспособности — критериями термопрочности. Как показывает практика, в малогабаритных устройствах (общая высота до 0,05 м) зона интенсивных тепловых потоков ограничивается протяженностью до 0,03 м по поверхности детали, и наблюдается градиент с двукратным снижением температуры на длине до 0,04 м [17].

Цели настоящей работы — исследование теплофизических и физико-механических свойств УУКМ комплектации корпуса ТЗК РИТ; численное моделирование теплового поля в объеме огнеупорной детали из УУКМ на основе решения нестационарной задачи теплопроводности; расчетная оценка уровня механических напряжений в объеме детали в потоке на примерах конструкционного графита и УУКМ с оценкой запаса их работоспособности.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность армированных УУКМ [18]. Общий вид заготовок и корпусов РИТ из углеродных материалов показан на рис. 2. Основными фрагментами технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются до пяти последовательных процессов изостатической карбонизации, получившей в зарубежной литературе обозначение «high pressure — high temperature» [19]. Методика определения плотности, удельной теплоемкости, температуропроводности, а также теплопроводности графитов и УУКМ в интервале 1200-3000 К описана в статье [11]. Температуру углеродных поверхностей определяли с помощью бесконтактных пирометров оптического (800-3000 °C) типа «Про-



Рис. 2. Корпуса РИТ из УУКМ; длина линейки 250 мм

минь» с погрешностью до 3 % и инфракрасного (700-2200 °C) типа C-500.7 с погрешностью 1,0 %.

Исследование физико-механических характеристик прочности при сжатии, изгибе и растяжении

При проведении испытаний на стандартных образцах (образцах, входящих в технические условия на данный материал) были использованы методики механических и теплофизических испытаний, разработанные в АО «НИИграфит» и входящие в состав технических условий:

МИ 00200851-142-2007 «Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при растяжении при температуре от 291 К до 303 К»;

МИ 00200851-143-2007 «Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при сжатии при температуре от 291 К до 303 К»;

МИ 00200851-188-2007 «Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при изгибе при температуре от 291 К до 303 К»;

МИ 00200851-130-2007 «Методика определения упругих и деформационных свойств углеграфитовых материалов при растяжении и сжатии при (293-303) К»;

МИ 4807-34-87 «Методика определения среднего температурного коэффициента линейного расширения углеродных конструкционных материалов от 20 до 1000 °С»;

МИ 00200851-163-2007 «Методика определения температурного коэффициента линейного расширения твердых материалов в интервале температур от 10 до 3000 °С».

Определение модуля упругости динамическим методом

Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями на расстоянии *l* друг от друга.

Набор основного оборудования измерительного устройства включает электронный частотомер, обеспечивающий измерение частоты f в диапазоне от 1 до 100 кГц с погрешностью не более 0,003 % (ГОСТ 22385); генератор синусоидальных сигналов, низкочастотный любого типа, с диапазоном частот от 1 до 100 кГц и величиной нелинейных искажений более 0,7 % (ГОСТ 23767); микроамперметр любого типа с пределом измерений до 300 мкА не ниже 1-го класса (ГОСТ 8711). После определения f, зная l, величину динамического модуля упругости E, ГПа, и скорость звука C, м/с (C = fl), рассчитывали из выражения

$$E = 4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma$$

где *f* — частота собственных продольных колебаний образца, Гц (1 Гц = 1/с); *l* — длина образца, м; у — плотность образца, г/см³.

(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Процесс нагрева детали из УУКМ оценивали по результатам киносъемки внешней поверхности детали при ее обдуве в пламени кислородноводородной горелки. Как известно, температура горения такой смеси при стехиометрическом соотношении компонентов составляет около 3073 К. По данным [20], температура торможения рабочего тела в потоке кислородно-водородной смеси составляет 2500-3000 К.

На рис. З показано изменение внешнего вида боковой поверхности углерод-углеродной детали в процессе ее нагрева набегающим скоростным потоком. Структура поверхности боковой стенки детали показана на рис. 3, 1. Фрагменты части жгутов армирования имеют выход на внешнюю поверхность, а затем «погружаются» в объем материала. На рис. 3, 2 (~ 1 с от момента зажигания горелки) видно, что при контакте потока с поверхностью на лобовой стенке яркостные пятна нагретых фрагментов материала чередуются между собой с «наследственностью» структуры армирования. На рис. 3, 3 (~3 с от момента зажигания горелки) видно установившееся состояние обдува поверхности. Различие температуры по поверхности детали несущественно. На боковой поверхности углеродной детали выделяются проблески от накалившихся стержней армирования, располагающихся по направлению потока (см. также рис. 1). Толщина стержней армирования композита около 0,0012 м. Из рис. 3, 4 (~5 с) видно, что стержни трансверсального направления армирования вкладывают тепловой поток в объем детали от боковых поверхностей раньше, чем основной фронт прогрева до желтого и белого свечения достигнет этих зон детали.

Для анализа термонапряженного состояния рассмотрено состояние корпуса, показанное на рис. 3, 5 (~15 с). Как видно, на этом этапе на внешней поверхности частично срезанные после механической обработки стержни армирования выступают как вдоль детали, так и по ее окружности. Лобовая поверхность, противостоящая потоку продуктов сгорания в горелке, раскалена в наибольшей степени (~ 2000 К). Стержни, выступающие на поверхности, раскалены, очевидно, примерно до 1000-1300 К на фоне объема материала между стержнями, нагретого до температуры цветов побежалости. На рис. 3, 6 показана зона горячего узла примерно до 1 с от выключения. В отсутствие внешнего потока структура композита в состоянии прогрева становится наглядной. Сохраняется градиент температуры по длине детали от лобовой поверхности. Стержни



Рис. 3. Вид поверхности изделия ТБ Ангел аппарата Марс-96: *1* — исходное состояние; *2*–*4* — состояние на 1-й, 3-й и 5-й секундах нагрева; *5* — на 15-й секунде нагрева; *6*–*8* — на 1-й, 5-й и 10-й секундах охлаждения

армирования продолжают выполнять функции передачи и перераспределения тепла по поверхности и объему детали. Стержневая система композита имеет температуру желтого свечения не ниже 1200 К. На рис. 3, 7 и 8 свечение от внешней поверхности демонстрирует охлаждение за счет излучения. Тыльные участки углеродной детали охлаждены до красного цвета ее поверхности, что может указывать на уровень температуры в них ниже 700 К: заметно относительно ускоренное охлаждение потемневших продольных стержней армирования. На этапе нагрева эти стержни первыми приобретали относительно повышенную температуру по сравнению с окружающим веществом углеродной детали, а на этапе охлаждения первыми остывают.

Экспериментальное определение тепловых характеристик материалов и расчет температуропроводности для анализа прогрева стенки деталей

Результаты определения зависимости температуропроводности ряда углеродных материалов от температуры испытания показаны на рис. 4. В данном случае температуропроводность испытуемых материалов получена, как указано выше, из экспериментальных значений теплопроводности (λ, Bт/(м·K)) и плотности (γ, кг/м³). Величину удельной теплоемкости (*C_P*, Дж/(кг·К)) принимали одинаковой для всех видов углеродных материалов из табличных данных [21]. В предыдущей работе [11] было показано хорошее соответствие справочных и экспериментальных данных по теплоемкости УУКМ и конструкци-



Рис. 4. Зависимость температуропроводности углеродных материалов: 1-3 — отдельные совокупности испытаний конструкционного высокоплотного графита; 4, 5 — углеродное высокомодульное волокно из полиакрилонитрила с температурой обработки соответственно 1600 и 2200 °C; 6 — стержень армирования УУКМ с матрицей из каменноугольного пека; 7, 8 — трехмерноармированный УУКМ (измерения в разных направлениях армирования); 9, 10 — четырехмерно-армированный УУКМ по осям армирования Z и X, Y, R соответственно

онного графита. На рис. 4 показаны данные по температуропроводности углеродных волокон из полиакрилонитрила [2], а также стержня армирования [11]. Углеродные волокна из полиакрилонитрила отличаются высокой текстурированностью по его оси, и это обеспечивает им высокую теплопроводность в этом направлении. В то же время эти волокна относятся к «неграфитированным» углеродным веществам, и поэтому их теплопроводность с ростом температуры только повышается [2, 21]. Для углеродных материалов характерно резкое снижение температуропроводности, начиная с 500-700 К. Для исследуемых материалов по данным, показанным на рис. 4, получены аппроксимационные зависимости, которые могут быть использованы в теплотехнических расчетах (a, 10^{-6} м²/c):

$$\begin{split} a_{\text{PANEX},2200} &= 154, 2T^{-0,238}, R^2 = 0,857; \\ a_{\text{Z},3\text{D}} &= 6488T^{-0,88}, R^2 = 0,93; \\ a_{\text{X},Y,3\text{D}} &= 12703T^{-0,966}, R^2 = 0,954; \\ a_{\text{Z},4\text{D}} &= 6200T^{-0,862}, R^2 = 0,991; \\ a_{\text{B}-1} &= 77700T^{-1,181}, R^2 = 0,961; \\ a_{\text{B}-1} &= 86171T^{-1,1195}, R^2 = 0,971; \\ a_{\text{B}-1} &= 88534T^{-1,194}, R^2 = 0,977. \end{split}$$

Для конструкционного графита В-1 приведены три известные совокупности зависимостей. Из анализа зависимостей температуропроводности от температуры (см. рис. 4) можно видеть, что прогрев детали во времени для конструкционного графита и УУКМ может иметь ряд особенностей:

 в области относительно низких температур уровни температуропроводности графита существенно выше, чем у УУКМ той же плотности;

 уровни температуропроводности конструкционного графита и УУКМ, полученных из каменноугольного пека, в области высоких температур существенно снижаются и становятся практически одинаковыми;

 уровни температуропроводности высокомодульных углеродных волокон и одномерноармированных стержней из них в области высоких температур также снижаются, но сохраняют почти 2–3-кратное превышение теплопроводности графита и среднее значение теплопроводности УУКМ.

Основными факторами, определяющими ход кривых (см. рис. 4), являются существенное снижение теплопроводности углеродных материалов на основе графитирующихся компонентов с ростом температуры, а также общая для всех углеродных материалов зависимость повышения удельной теплоемкости от температуры.

Численный анализ прогрева поверхности УУКМ проводили на модели нестационарного процесса с граничными условиями 1-го рода при «внезапном» внешнем нагреве. Температура горячей поверхности во встречном потоке рабочего газа кислородно-водородной горелки составляла большую и постоянную долю от приведенной выше температуры торможения. «Внезапность» повышения температуры подтверждалась при условии, когда потенциал

$$A = \frac{Z}{2\sqrt{a\tau}} > 0,6,\tag{2}$$

где Z — размер детали по высоте (см. рис. 3), м; a — температуропроводность, м²/с; т — время нагрева, с.

В рассматриваемом случае (см. рис. 1) $X_{\text{макс}} \sim 0,06$ м; $a_{\text{T}} = 8 \cdot 10^{-6} - 10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (см. [11]) и $\tau = 15$ с (см. рис. 3). В итоге A >> 0,6.

Температура всего изделия РИТ, снаряженного тепловыделяющими радионуклидными веществами, находится на уровне 750 К и определяется температурой разогрева таблеток за счет их радиоактивного распада. Температуру холодной поверхности корпуса следует считать такой же. Возможность применения в данном случае модели нестационарного процесса с граничными условиями 1-го рода следует также из практического сохранения за расчетное время (15–30 с) исходного уровня температуры относительно «холодной» стенки (см. рис. 3). В таком случае принимаем следующее известное общее выражение кинетики прогрева:

$$\xi_1 = \frac{t_w - t_{x,\tau}}{t_w - t_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{2\sqrt{a\,\tau}}\right),\tag{3}$$

где t_w , $t_{x,\tau}$, t_0 — температура соответственно на поверхности, на глубине x в момент времени т и в глубине детали, K; Z — расстояние по глубине детали от внешней поверхности, м.

Фронт температурного поля в тонких слоях горячей поверхности УУКМ, как показано в статье [11], может быть неоднородным для стержня армирования и окружающего его углеродного вещества. Из рис. 4 следует, что тепловой поток в объеме стержней армирования по их длине в глубину материала может быть бо́льшим, но при этом температурный градиент окажется меньшим.

Часть расчетных зависимостей на этапе 8 (см. рис. 3) изменения температуры по глубине детали показана на рис. 5. Как видно, по длине детали могут возникать температурные перепады до 600-800 град. В результате развития температурных градиентов в объеме детали развиваются внутренние термические напряжения. Причем напряженное состояние детали в форме кромки зависит от длины от горячего носка кромки образца. Повышение термических напряжений на передней кромке можно наблюдать за счет большего стеснения теплового расширения кромки массивной (менее нагретой при стационарном нагреве) частью образца [22].

Аналогичные расчетные зависимости изменения кинетики прогрева получили для этапов

прогрева к 1-й, 3-й, 5-й, 10-й, 15-й и 30-й секундам нестационарного нагрева. Для всех случаев температура на холодной стороне детали не превышала исходный уровень (~750 К). Исходные положения при численном анализе термонапряженного состояния детали:

 корпус РИТ рассматриваем как тонкостенную цилиндрическую оболочку диаметром *d*. При внезапном местном нагреве местное термическое расширение согласно [23] приводит к формированию изгибающего момента *M* цилиндрической оболочки:

$$M = \frac{a_{T_i} \Delta T_i E_{-b,T_i}}{2(1-\nu)} \cdot \frac{\delta^6}{6},\tag{4}$$

где $a_{T,i}$ — коэффициент термического линейного расширения, К⁻¹; ΔT_i — температурный градиент, К; $E_{-b,T,i}$ — модуль упругости, МПа; ν — коэффициент Пуассона; δ — толщина оболочки;

- величина прогиба *u* стенки цилиндра от изгибающего момента *M* согласно [23] очень быстро убывает с увеличением расстояния *Z* от расчетного сечения:

$$\begin{split} u &= \frac{M \cdot \exp(-\beta Z)}{2\beta^2 D} f(\beta Z), \\ \text{где } \beta &= \sqrt{\frac{3(1-\nu^2)}{d^2 \delta^2}}, \ D &= \frac{E\delta^2}{12(1-\nu^2)}; \end{split}$$

 на геометрии концентрических сечений детали строим сетку расчетных интервалов по длине образующей детали (0-Z);

- из общей разности температуры по длине (радиусу) для каждого участка находим среднюю разность температур (Δ*T*);

 термические напряжения возникают между участками с разной температурой;

 преобладающее напряжение в каждом рассмотренном участке детали согласно [23] может быть найдено из частного выражения

$$\sigma_{b,i} = \frac{a_{T,i} \Delta T_i E_{-b,T,i}}{2(1-\nu)} \left(\frac{\sqrt{1-\nu^2}}{\sqrt{3}} - \nu + 1 \right), \tag{5}$$

где выбор знака ± определяется областью растяжения (b) – сжатия (-b) и при этом модули упругости и коэффициенты Пуассона выбраны для соответствующего напряженного состояния и местной температуры;

– для численного расчета термической деформации ($\varepsilon = \alpha \Delta T$) по зависимости ТКЛР (α , K⁻¹) от температуры T для конструкционного графита использовали данные [21]: $a_{\text{констр. графит}} = 10^{-3}T + 3,85$ при $R^2 = 0,98$. Для УУКМ нами получены экспериментальные данные по зависимости среднего ТКЛР от температуры испытания: $a_{\text{УУКМ по осям X,Y,R}} = 10^{-3}T - 0,1$ при $R^2 = 0,98$. В отличие от конструкционного графита абсолютная величина ТКЛР УУКМ в 3–4 раза меньше, а в области температур до 1000 К имеет отрицательные значения;



Рис. 5. Расчетное изменение температуры по толщине стенки: 1 — вдоль одномерно-армированного стержня; 2 — для конструкционного графита; 3 — по усредненным теплофизическим параметрам для УУКМ

величины модуля упругости плотного графита в интервале от 300 до 2800 К приведены в публикации [21] и составляют от 9 до 12 ГПа.
 Аппроксимационные выражения для них по результатам эксперимента могут быть приняты в виде нелинейных выражений:

 $E_{b,\text{графит}} = -1E-09T^4 + 6E-06T^3 - 0,0071T^2 + 5,0759T + 3129,7$ при $R^2 = 0,85$,

 $E_{-b, r paфит} = -9E-07T^3 + 0,0031T^2 - 0,5077T + 3311,1 при R^2 = 0,98;$

– для УУКМ интервал численных величин модуля упругости при комнатной температуре составляет от 29 до 67 ГПа. В рабочем интервале от 300 до 2800 К для композитов объемноармированной структуры по результатам экспериментальных определений (см. также данные [24]) можно использовать аппроксимационные выражения как справочные:

 $E_{b, yy_{KM}} = -1E \cdot 08x^3 + 5E \cdot 05x^2 - 0,041x + 56,133$ при $R^2 = 0,96$,

 $E_{-b,YYKM} = -5E-15x^5 + 5E-11x^4 - 2E-07x^3 + 0,0002x^2 - 0,1351x + 54,194$ при $R^2 = 0,94$.

В расчете принят коэффициент Пуассона для графита около 0,27, для УУКМ в плоскости X, Y, R около 0,12. Изменение коэффициентов Пуассона с ростом температуры несущественно, поскольку модули упругости углеродных материалов с ростом температуры изменяются эквидистантно.

В настоящем оценочном расчете опущен учет релаксации действующих напряжений, который имеет место в углеродных материалах при температурах выше 2200 К. Как известно [25], футеровка металлургического агрегата под действием термоударов за счет снижения возникающих напряжений из-за их релаксации оказывается более термопрочной, чем можно ожидать из оценочных расчетов. Как найдено ранее [26], за рассматриваемое время нагрева 10–15 с напряжение в углеродном волокне примерно при 2000 К (которое составляет силовую основу УУКМ от исходного уровня напряжения, составляющего от 80 до 90 % от временного предела прочности) в результате релаксации составляет 0,7-0,8 доли исходного уровня напряжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры расчетных результатов изменения термических напряжений от температуры и по длине расстояния от горячего днища для конструкционного высокоплотного графита на основе прокаленного кокса и типового четырехмерноармированного УУКМ показаны на рис. 6. В передней к встречному потоку части детали и по внешней поверхности развиваются напряжения термической природы. При «внезапном» нагреве термические напряжения к краевой области оболочки корпуса детали максимальны. По мере прогрева по образующей Z термический градиент в этой области и напряженное состояние снижаются, но протяженность зоны развития напряжений возрастает.

Как видно из рис. 3, в нагреве поверхности детали участвуют дискретные проводники тепла — стержни армирования. Относительно перегретые стержни, выходящие на поверхность, пе-



Рис. 6. Кинетика изменения численных результатов распределения внутренних напряжений в корпусе РИТ из УУКМ: область *A* — результаты для расчетного случая со средними для композита тепловыми параметрами; область *Б* — результаты для случая учета дополнительного прогрева боковых поверхностей детали стержнями армирования; 1 с, 3 с, 5 с, 10 с, 15 с и 30 с — время эксплуатации от «внезапного» нагрева



Рис. 7. Результаты численного анализа уровня напряжений термической природы для корпуса РИТ из конструкционного графита

редают дополнительную тепловую энергию по объему материала в целом. Физические свойства одномерно-армированных стержней УУКМ (например, их модуль упругости около 120 ГПа [10, 11]) определяют модуль упругости материала в целом по правилу смеси и его термонапряженное состояние в соответствии с выражением (5). На основе физической картины прогрева композитной стенки (см. рис. 3), считая, что именно высокомодульные углеродные стержни определяют напряженное состояние, следует провести расчет прогрева стенки при условии величины t₀ в выражении (3), равной не температуре радиоизотопной ячейки (~ 750 К), а температуре светящихся стержней (~ 1050 К, см. рис. 3). В результате температурные градиенты в высокомодульной структуре композита снижаются. Расчетный уровень напряжений термической природы также снижается, как показано на рис. 6, область Б. Расчетное снижение уровней внутренних напряжений наиболее велико для начального этапа нагрева. По аналогичной модели проведен численный анализ уровня конструкционных напряжений термической природы для корпуса РИТ из конструкционного графита. Результаты показаны на рис. 7. Как видно, уровень термических напряжений существенно не отличается от данных, полученных для композитных деталей. Это является следствием весьма низкого уровня модуля упругости конструкционного графита по сравнению с модулем упругости высокомодульного УУКМ. Однако высокий модуль упругости углеродных волокон, как правило, сопровождается также резким возрастанием их механической прочности.

Численные величины запаса работоспособности в зависимости от термических напряжений. Запасы работоспособности по данным рис. 7 и 8 рассчитывали из выражения

$$n = \frac{\left[\sigma_{T}\right]_{-b}^{+b}}{\sigma_{\text{действующее}}}.$$
(6)

Величины предела прочности при растяжении для конструкционного графита и УУКМ приняты из данных [21, 24]. В области от 300 до 2000 К для УУКМ можно использовать аппроксимационные выражения:

 $\sigma_{\text{растяжение по }Z} = 0,079x + 120,3$ при $R^2 = 0,99,$ $\sigma_{\text{растяжение по }X,Y,R} = 0,0458x + 123,66$ при $R^2 = 0,99.$

Аналогично для графита: $\sigma_{\text{растяжение}} = 12,4 \cdot \exp(0,017003T)$ при $R^2 = 0,99$. В более широком интервале от 300 до 3000 К, когда прочностные свойства углеродных материалов ухудшаются начиная от температур примерно 2500 К, достоверными аппроксимационными величинами для УУКМ являются нелинейные выражения:

 $\sigma_{\text{растяжение по } Z} = -2E-11x^4 + 1E-07x^3 - 0,0002x^2 + 0,2321x + 87,14$ при $R^2 = 0,9313$,

20

 $\sigma_{\text{растяжение по } X,Y,R} = 2E-11x^4 - 1E-07x^3 + 0,0003x^2 - 0,1449x + 161,21 при R^2 = 0,9958,$ $<math>\sigma_{\text{растяжение графита}} = -3E-12x^4 + 2E-08x^3 - 4E-05x^2 + 0.0003x^2 - 0.0003x$

 $+ 0.0324x + 6.4948 \text{ при } R^2 = 0.9752.$

Из рис. 6, область А, можно получить коэффициенты запаса работоспособности п для УУКМ, которые во всех случаях значительно больше единицы, а именно для времени нагрева 1-3 с (n ~ 5,5) и 10 с (n ~ 8,3). Увеличение численного значения коэффициента работоспособности связано с возрастанием по мере повышения температуры в большей степени прочности, чем механического напряжения. При учете схемы прогрева в области Б коэффициенты работоспособности возрастают при времени нагрева от 1-3 с (*n* ~ 7,7) до 10 с (*n* ~ 10,7). Основными физическими причинами высокой ожидаемой термопрочности УУКМ служат относительно низкий уровень ТКЛР и высокий уровень прочности несмотря на повышенный модуль упругости.

Хрупкие по природе конструкционные графиты имеют в несколько раз меньшее сопротивление растяжению по сравнению с пределом прочности при сжатии. При относительно высоком ТКЛР и относительно низком модуле упругости коэффициент запаса прочности в области растягивающих напряжений недостаточен для сохранения целостности детали. Численные величины коэффициентов работоспособности корпуса РИТ из графита получены для времени нагрева от 1–3 с ($n \sim 0.83$) и до 10 с ($n \sim 1.24$). Коэффициенты запаса работоспособности недостаточны, чтобы можно было утверждать о надежной работоспособности корпуса РИТ при термическом ударе.

Как видно из физической картины дискректно-гетерогенного прогрева корпуса из

Библиографический список

1. **Ohlhorst, Craig W.** Thermal conductivity database of various structuralcarbon-carbon compositematerials / *Craig W. Ohlhorst, Wallace L. Vauhn, Philip O. Ransone, Hwa-Tsu Tsou.* — Langley Research Center. Hampton, Virginia, 1997. — 96 p. http://citeseerx.ist.psu.edu/ viewdoc/download?doi=10.1.1.82.682&rep=rep1&type =pdf.

2. **Pradere, Ch.** Termal and thermomechanical characterization of carbon and ceramic fibers at very high temperature / *Ch. Pradere.* — Ecole Natiionale Superiered`Arts et Metiers Centre de Bordeaux, 2004. — 296 p. https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/500111/filename/ThesePradere.pdf.

3. *Li, Wei-Jie.* Thermochemical ablation of carbon/ carbon composites with non-linear thermal conductivity / *Wei-Jie Li, Hai-Ming Huang, Yu-Meng Hu* // Thermal Science. — 2014. — Vol. 18, № 5. — P. 1625–1629. http:// www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-9836/2014/0354-98361405625L.pdf.

4. *Lachaud, J.* 3D modeling of thermochemical ablation in carbon-based materials: effect of ani-sotropy on surface roughness onest / *J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, J.-M.*

УУКМ (см. рис. 3) и численных результатов оценки запасов его работоспособности применение в составе композиции углеродных волокон с более высокой теплопроводностью повышает надежность огнеупорной конструкции. В результате, как показано в статье [11], открываются возможности управления скоростью деградации прочности рабочей поверхности как от термохимического взаимодействия с рабочей средой, так и от термомеханического разрушения, что следует из настоящего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально показан дискретногетерогенный механизм прогрева поверхности многомерно-армированного УУКМ при высокоскоростном нагреве детали.

2. Численное моделирование режимов эксплуатации огнеупорной детали показало, что при скоростном нагреве корпусные детали из конструкционного графита неработоспособны из-за недостаточной прочности при растяжении.

3. Численное моделирование режимов эксплуатации огнеупорной детали из УУКМ показало, что при ее скоростном нагреве коэффициенты запаса прочности гарантируют надежную работоспособность при термическом ударе.

4. Дискретно-гетерогенный механизм прогрева рабочей поверхности может быть дополнительным существенным фактором повышения огнеупорности углеродной композитной детали.

5. Предложен ряд зависимостей по результатам экспериментального исследования тепловых и механических характеристик конструкционного графита и образцов УУКМ, которые могут использоваться при оценке работоспособности огнеупорных изделий из углеродных материалов.

Goyheneche. http://jeanlachaud.com/research/lachaud-ISMSE2006.pdf.

5. *Grujicic, M.* Computational analysis of the thermal conductivity of the carbon-carbon composite materials / *M. Grujicic, C. L. Zhao, E. C. Dusel* [et al.] // J. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 41, № 24. — P. 8244–8256. https://link. springer.com/article/10.1007/s10853-006-1003-x.

6. Пат. 2498962 Российская Федерация. Армирующий каркас углерод-углеродного композиционного материала / Кречка Г. А., Савельев В. Н., Клейменов В. Д. — № 2011127880/02 ; заявл. 06.07.11 ; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. http://www.findpatent.ru/patent/249/2498962.html.

7. Дементьев, О. Н. Оценка влияния механически уносимых частиц тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов на устойчивость течения в пограничном слое и теплообмен / О. Н. Дементьев, Г. Ф. Костин, Н. Н. Тихонов, Б. М. Тюлькин // Вестник Челябинского государственного университета. — 2012. — № 14 (268). Физика. Вып. 13. — С. 9–13. https://cyberleninka. ru/article/n/otsenka-vliyaniya-mehanicheski-unosimyhchastits-teplovoy-zaschity-giperzvukovyh-letatelnyhapparatov-na-ustoychivost-techeniya-v. 8. **Иженбин, И.** А. Томографическая система на базе томографа «Орел» для осуществления томографического сканирования образцов из УУКМ материалов типа З9п7.001 и 4КМС-Л / И. А. Иженбин // Электронный научный архив Томского политехнического университета. — 2016. http://earchive.tpu.ru/ bitstream/11683/28151/1/TPU174557.pdf.

9. Shi, Hong-bin. Effect of graphitization parameters on the residual stress in 4D carbon fiber / carbon composites / Hong-Bin Shi, Min Tang, Bo Gao, Jun-Ming Su // New Carbon Materials. — 2011. — Vol. 26, \mathbb{N} 4. — P. 287, 288. DOI: 10. 1016/ S1872-5805(11)60082-6. https://www.sciencedirect.com/journal/new-carbon-materials/vol/26/ issue/4.

10. *Kolesnikov, S. A.* Formation of carbon-carbon composite material thermal conductivity standards / *S. A. Kolesnikov, M. Yu. Bamborin, V.A. Vorontsov* [et al.]// Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 94–102.

Колесников, С. А. Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала / С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 30-38.

11. **Kolesnikov**, **S. A.** Study of thermophysical property formation of spatially reinforced carbon-carbon composite material / *S. A. Kolesnikov*, *L. V. Kim*, *V. A. Vorontsov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 439–449.

Колесников, С. А. Исследование формирования теплофизических характеристик объемноармированных углерод-углеродных композиционных материалов / С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 45-56.

12. Организация Объединенных Наций А/АС.105/ С.1/L.312. Принципы, касающиеся использования ядерных источников энергии в космическом пространстве. Приняты резолюцией 47/68 Генеральной Ассамблеи от 14 декабря 1992 г. http://www.un.org/ru/documents/decl_ conv/conventions/outerspace nucpower.shtml.

13. **Проценко, А. К.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. В сб. Научноисследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита — 55 лет / А. К. Проценко, С. А. Колесников. — М. : Научные технологии, 2015. — 246 с. http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/ sbornik.pdf.

14. **Хартов, В. В.** Проектная концепция десантного модуля «Экзомарс-2018», создаваемого НПО им. С. А. Лавочкина / В. В. Хартов, М. Б. Мартынов, А. В. Лукьянчиков, С. Н. Алексашкин // Вестник НПО им. С. А. Лавочкина. — 2014. — № 2 (23). — С. 5–12.

15. **Полежаев, Ю. В.** Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Φ. Б. Юрьевич ; под ред. А. В. Лыкова. — М. : Энергия, 1976. — 392 с.

16. Тепловой блок изделия РИТ «Ангел». https:// helpiks.org/6-77726.html.

17. **Upadhyay, R.** Steady-state ablation model coupling with hypersonic flow / R. Upadhyay, P. T. Bauman, R. Stogner [et al.] // 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting

Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 4–7 January 2010, Orlando, Florida. — P. 1–10. https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2010-1176.

18. Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы. http://niigrafit.ru/ produktsiya/kompozity.php.

19. *Manocha, L. M.* High performance carbon-carbon composites / *L. M. Manocha* // Sadhana. — 2003. — Vol. 28, Parts 1/2. — P. 349–358. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.582.8031&rep=rep1&type=pdf.

20. *Салич, В. Л.* Проектирование камеры кислородноводородного ракетного двигателя тягой 100 H на основе численного моделирования внутрикамерных процессов / *В. Л. Салич* // Вестник УГАТУ. — 2014. — Т. 18, № 4 (65). — С. 20-26. http://journal.ugatu.ac.ru.

21. **Соседов, В. П.** Свойства конструкционных материалов на основе графита ; справочник / В. П. Соседов, В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов [и др.]. — М. : Металлургия, 1975. — 336 с.

22. **ГОСТ 9.910-88.** Метод испытания на термоусталость в газовых потоках на клиновидных образцах. http://echemistry.ru/assets/files/literatura/gost/ gost-9.910-88-edinaya-sistema-zashhity-ot-korrozii-istareniya.-metally-splavy-pokrytiya-zharostojkie.-metodispytaniya-na-termoustalost-v-gazovyh-potokah-naklinovidnyh-obrazcah.pdf.

23. **Тимошенко, С. П.** Теория упругости ; 2-е изд. / С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер ; пер. с англ. под ред. Г. С. Шапиро. — М. : Наука. Главная редакция физикоматематической литературы, 1979. — 560 с.

24. **Карпов, А. П.** Высокотемпературные механические свойства углеродных и композиционных углеродуглеродных материалов / А. П. Карпов, Г. Е. Мостовой // Перспективные материалы. — 2015. — № 3. — С. 13-21.

25. **Аксельрод, Л. М.** Математическое моделирование разрушения футеровок металлургического оборудования под действием термоударов / Л. М. Аксельрод, А. В. Заболотский // Сборник научных идей. Современная наука. — 2010. — № 2 (4). — С. 165-169. http://modern.science.triacon.org/ru/issues/2010/files/ papers/2/165-169.pdf.

26. *Kolesnikov, S. A.* High-temperature treatment of carboncarbon composite materials. Communication 2. Thermal stabilization of two-dimensionally reinforced carbon-carbon composite material object geometry / *S. A. Kolesnikov, G. E. Mostovoi, S. V. Vasil'chenko* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 3. — P. 185–192.

Колесников, С. А. Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 2. Термическая стабилизация геометрии деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двумерного армирования / С. А. Колесников, Г. Е. Мостовой, С. В. Васильченко // Новые огнеупоры. — 2012. — № 6. — С. 32-40.

> Получено 07.11.18 © С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. Р. Дудин, 2019 г.

Д. т. н. А. П. Гаршин¹ (🖂), к. т. н. В. И. Кулик², к. т. н. А. С. Нилов²

- ¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия
- ² ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» имени Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:66.02

АНАЛИЗ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ МИНИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ С SIC-МАТРИЦЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ

Сформулированы основные технологические дефекты, характерные для керамоматричных композитов (KMK) с SiC-матрицей, получаемых методами жидкофазного силицирования: объемная и поверхностная сегментация KMK, неоднородность процесса силицирования, деградация углеродных и SiC-волокон от расплава Si, наличие микротрещин, открытых и закрытых пор, внутреннее растрескивание и вспучивание конечного KMK. Проанализированы причины их возникновения и показано, что большинство дефектов являются следствием сложных физико-химических и теплофизических явлений, сопровождающих базовые модификации данной технологии. Для основных технологических дефектов сформулированы практические рекомендации для их недопущения или минимизации их влияния на эксплуатационные характеристики конечного материала. Показана необходимость проведения специальных исследований по оптимизации состава полуфабрикатов и режимов всех стадий технологического процесса с целью получения KMK с минимальной дефектностью и максимально высокими эксплуатационныеми.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), полимерные композиты, углеродуглеродные композиционные материалы (УУКМ), процессы жидкофазного силицирования, процессы карбонизации, армирующие волокна, технологические дефекты, защитное покрытие.

введение

Среди современных конструкционных материалов особое место занимают жаростойкие керамоматричные композиты (КМК), армированные различными типами волокон. В качестве матриц для КМК используются керамические материалы на основе оксидов, карбидов, нитридов и боридов (Al₂O₃, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, AlN, TiB₂, B₄C и др.). Однако наибольшее практическое применение в настоящее время получили КМК на основе SiC-матрицы, армированные карбидкремниевыми и углеродными волокнами. Эти композиты характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических

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

свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред.

КМК с SiC-матрицей могут быть получены с помощью различных жидко- и газофазных технологических методов [1]: процессов на основе инфильтрации углеродсодержащей заготовки расплавом кремния (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration); процессов, основанных на высокотемпературном пиролизе полимерных связующих, которыми пропитывают пористый каркас (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis) с образованием твердого SiCматричного остатка; газофазного уплотнения пористых волокнистых каркасов в процессе фильтрации газообразных химических реагентов (прекурсоров), их термического разложения и газофазного химического осаждения матричного материала на поверхность нагретых армирующих волокон (процессы CVI — Chemical Vapor Infiltration).

Максимальный достигаемый уровень эксплуатационных характеристик композитов с SiC-матрицей во многом зависит от состава, структуры и методов получения KMK, а степень его снижения определяется прежде всего технологическими дефектами, возникающими на различных этапах реализации технологического процесса формования изделия из KMK. Согласно ГОСТ Р 56465-2015 к технологическим дефектам KMK относят инородные включения, поверхностное выкрашивание, поры, раковины и др. [2].

Одной из базовых технологий получения КМК с SiC-матрицей является метод LSI, основанный на механизме реакционного спекания пористой углеродсодержащей заготовки в процессе фильтрации через нее расплава кремния. В результате химического взаимодействия между расплавом и углеграфитовым материалом заготовки образуется конечный продукт — карбидкремниевая матрица. Применительно к волокнисто-армированным КМК эта жидкофазная технология имеет несколько модификаций, отличающихся прежде всего способом введения в волокнистый каркас углеродного наполнителя. Наиболее часто встречаются две модификации [1]: пропитка армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок, и пропитка полимерным связующим с последующей карбонизацией связующего и образованием в межволоконном пространстве кокса — углеродной матрицы, т. е. получение полуфабриката на основе углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ).

Вторая модификация является одним из наиболее экономически перспективных технологических способов получения КМК с SiCматрицей, армированной углеродными волокнами (УВ). Данная модификация процесса LSI, в отличие от других методов получения карбидкремниевых КМК. отличается сложным сочетанием различных физико-химических и теплофизических процессов, таких как карбонизация полимерного связующего, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, их удалением и образованием пористой среды; фильтрация расплава кремния в пористую среду заготовки; химическое взаимодействие кремния с углеграфитовыми компонентами заготовки с образованием на поверхности пор слоя SiC; твердофазная диффузия атомов углерода и кремния через слой образующегося SiC и их взаимодействие в объеме этого слоя или на поверхности поры (именно твердофазная диффузия становится основным лимитирующим фактором процесса после образования первичного слоя SiC на поверхности пор); образование на различных стадиях процесса термоупругих напряжений вследствие различия ТКЛР компонентов материала. Все эти процессы при тех или иных условиях могут быть причиной возникновения технологических дефектов КМК, к наиболее характерным из которых для процесса LSI относятся: объемная и поверхностная сегментация КМК, неоднородность процесса силицирования и, как следствие, состава материала по объему КМК, деградация углеродных и SiC-волокон от расплава Si, наличие микротрещин, открытых и закрытых пор, внутреннее растрескивание и вспучивание (выкрашивание) конечного КМК.

ОБЪЕМНАЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГМЕНТАЦИЯ КМК

Этот тип дефектов в наибольшей степени характерен для композитов слоистой структуры. Известно, что структура слоистого КМК характеризуется ярко выраженной сегментацией армирующих элементов — разделением пучков волокон на продольные сегменты. В работе [3] утверждается, что при температуре карбонизации выше 500 °С в процессе пиролиза полимерной матрицы в композите создается напряженно-деформированное состояние, связанное с разницей ТКЛР УВ и полимерной (углеродной) матрицы и уменьшением объема матрицы (приблизительно на 50-70 % от объема исходного полимерного связующего). Так как сокращению матрицы препятствуют армирующие волокна, то макроскопическая усадка композитов существенно ниже. При этом в направлении укладки волокон усадка близка к нулю, тогда как сокращение матрицы в поперечном направлении приводит к микроскопической сетке достаточно широких продольных трещин в УУКМ с образованием сегментов, содержащих 300-500 индивидуальных волокон. Сквозная эволюция структуры слоистого материала при его преобразовании по схеме углепластик -УУКМ - КМК показана на рис. 1. Характерная внутренняя структура КМК образуется именно на стадии карбонизации (см. рис. 1, б), т. е. на стадии получения полуфабриката из УУКМ.

На рис. 2 показаны структуры КМК на основе углеволокнистых тканей (см. рис. 2, а) [4] и на основе укладываемых поочередно слоев из однонаправленных и из коротко рубленных волокон, прошитых в поперечном направлении (см. рис. 2, б) [5]. Несмотря на явные различия в форме армирующего материала, в этих образцах четко просматривается сегментация структуры, что снижает механические характеристики КМК. Заполняющий эти поровые каналы жидкий не прореагировавший с углеродом матрицы Si (см. рис. 1, в, светлое) при затвердевании увеличивает свой объем на 9-10,5 % [6], что в итоге приводит к возникновению дополнительных внутренних растягивающих напряжений в конечном КМК. Необходимо иметь в виду, что возможное присутствие в матрице свободного

24



Рис. 1. Эволюция структуры тканого слоистого композиционного материала: *а* — углепластик; *б* — УУКМ; *в* — КМК системы C₄/C–SiC [3]



Рис. 2. Микрофотографии структуры различных типов КМК: *а* — КМК на основе углеволокнистых тканей; *б* — КМК на основе слоев из однонаправленных и из коротко рубленных волокон, прошитых в поперечном направлении

остаточного кремния понижает жаростойкость и сопротивление ползучести композита.

Одним из основных способов измельчения объемной сегментации КМК является создание хаотично-армированных КМК квазиизотропной структуры с использованием коротких УВ. Особый интерес представляют недавно разработанные армирующие углеволокнистые каркасы органоморфных композитов с небольшими и однородными по размерам порами (от нескольких до десятков микрометров) [7]. Хаотичноармированные КМК имеют, как правило, меньшие прочностные и модульные характеристики по сравнению со слоистыми КМК с непрерывными ориентированными УВ.

Иногда для однородных по структуре КМК выделяют поверхностную сегментацию, которую следует рассматривать как разновидность объемной сегментации, и, соответственно, все проблемы с ее возникновением и методы, направленные на ее минимизацию, аналогичны изложенным выше.

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ ПО ОБЪЕМУ КМК

Эффективное и однородное образование SiC во всем объеме силицируемого материала зависит от обеспечения свободного доступа расплава Si к углеграфитовым компонентам матрицы. Главными магистралями доставки кремния во внутренний объем углеродсодержащего полуфабриката (например, УУКМ) являются сквозные поры, образующиеся как при пиролизе полимерного связующего на этапе карбонизации углепластика, так и за счет рассмотренной выше сегментации УУКМ. Поэтому сегментация УУКМ, являясь с одной стороны негативным моментом, с другой — является принципиально важным фактором для последующего протекания процесса инфильтрации расплава Si в пористую структуру УУКМ и образования конечной микроструктуры КМК, которая характеризуется существенной неоднородностью состава в объеме получаемого композита. При такой крупноблочной сегментированной структуре УУКМ область активного действия расплава Si преимущественно ограничивается взаимодействием с углеродом, лежащим вдоль стенок этих магистральных каналов. Образующиеся в магистральных межпучковых порах слои SiC препятствуют доступу поступающего Si во внутрипучковое пространство волокнистого армирующего каркаса материала. В результате в межпучковом пространстве углеродного армирующего волокнистого каркаса образуется матрица, состоящая из SiC и остаточного Si, связывающая сегменты углеродных волокон, тогда как внутри сегментов сохраняется преимущественно углеродная матрица, связывающая углеродные волокна [3, 5] (рис. 3).

В работе [8] приведены результаты исследования микроструктуры и химического состава КМК с SiC-матрицей, получаемых методом LSI карбонизированных углепластиков на основе



Рис. 3. Микроструктура магистральных межпучковых (межсегментарных) каналов. Темно-серое вокруг участ-ков SiC и Si — углеродные волокна и кокс углеродной матрицы

рубленых пучков углеродных волокон. Установлено, что структура просилицированных образцов включает фазы первичного и вторичного SiC, остатки углеродной матрицы и свободного остаточного Si, а также углеродные волокна, которые частично могут замещаться SiC. Особенность микроструктуры таких КМК, подтверждающаяся и результатами элементного микроанализа, — наличие достаточно плотных защитных оболочек толщиной 15-20 мкм, окружающих пучки волокон. На стадии инфильтрации жидкий Si, почти не просачиваясь через коксовую оболочку, взаимодействует с ней с образованием кристаллического SiC. Внутри оболочки в межволоконном пространстве формируется матрица, состоящая преимущественно из коксового остатка начального полимерного связующего и содержащая лишь незначительное количество SiC. Таким образом, в этой модификации LSI, как правило, образуется неоднородная по объему КМК многокомпонентная матрица, содержащая фазы SiC, остатки углеродного кокса и свободного Si. Поэтому такие КМК обычно обозначаются как C_f/C-SiC-композиты.



Рис. 4. Сечение образца, полученного методом LSI карбонизированного углепластика: светло-серое — КМК; черное (участок в центре образца) — не прореагировавшие с Si области УУКМ

В методах LSI оптимальным будет такой процесс, при котором образуется практически беспористый КМК с однородной по объему матрицей с содержанием в ней SiC, близким к 100 %. Для получения такой матрицы в заготовке должно обеспечиваться стехиометрическое соотношение взаимодействующих веществ по реакции Si + C → SiC. Углерод, участвующий в этой реакции, представляет собой смесь исходного углеродного порошка (если он добавлялся в полимерное связующее) и кокса, образующегося в результате карбонизации полимерного связующего. Условие стехиометричности реакции образования SiC можно рассматривать как первое условие получения высококачественных композитов, не содержащих в матрице первичного углерода и остаточного Si. Второе условие получения беспористого композита: необходимо, чтобы пористость материала заготовки (для УУКМ — после карбонизации углепластика) была равна разности объемов SiC, образующегося при взаимодействии углерода с кремнием, и углерода, находящегося в композиции [9]. Как избыток порового объема (в среднем), так и увеличение размера сечения отдельных пор приводят к повышению объема свободного Si внутри КМК, недостаток объема пор — к преждевременной закупорке транспортных магистралей с образованием внутри КМК, непрореагировавших объемов малопрочной углеродной матрицы (рис. 4).

На практике реализовать такой процесс LSI применительно к силицированию заготовок на основе УУКМ практически невозможно из-за объемной сегментации КМК, которая исключает возможность участия в реакции карбидообразования углерода, находящегося внутри сегментов. Вместе с тем можно выделить несколько следующих подходов к частичному решению проблемы управления однородностью и фазовым составом матрицы.

1. Введение в исходное полимерное связующее порошков SiC и углеграфитовых материалов (кокс, сажа, графит и др.) различного фракционного состава, что является эффективным способом управления фазовым составом УУКМ для обеспечения полноты силицирования.

2. Использование полного или частичного (как добавление к основному «внешнему силицированию») «внутреннего силицирования» [10], когда в исходное полимерное связующее добавляется определенное количество порошка Si, который при температурах силицирования вступает в реакцию с углеродом карбонизированной матрицы с образованием во всем объеме заготовки достаточно однородной мелкопористой карбидкремниевой матрицы (рис. 5). Недостатками подхода являются повышенная пористость матрицы, так как объем образующегося SiC меньше суммы объемов участвующих в реакции углерода и кремния, а также возможная деградация волокон в результате их контакта с расплавом Si в пучках.

3. Использование в качестве волокнистого каркаса хаотично-армированных структур, обеспечивающих получение УУКМ с более однородными и измельченными порами, и, как следствие, более однородное по объему заготовки протекание процесса силицирования.

4. Согласование температурно-временного режима процесса силицирования: температура и время протекания силицирования должны учитывать то, что лимитирующим фактором, определяющим толщину образующегося слоя SiC и, соответственно, количество остаточного Si, является низкая скорость твердофазной диффузии атомов C и Si через слой SiC, которая экспоненциально зависит от температуры.

5. Варьирование режимами формования углепластиковых заготовок (прежде всего давлением формования), что позволяет в широких пределах управлять плотностью и структурой пор карбонизированной заготовки, изменяя фазовый состав получаемого КМК [11].

6. Проведение дополнительных технологических операций с УУКМ, изменяющих его структуру и фазовый состав [12, 13]: обжиг и высокотемпературная термическая обработка при температурах выше 2000 °С, приводящая к графитации углеродной матрицы — повышению плотности матрицы, ее усадки и, соответственно, вскрытию закрытых пор; проведение одного или двух циклов дополнительного уплотнения с помощью пропитки полимерным связующим и карбонизации; проведение процессов дополнительного газофазного уплотнения пористых УУКМ пиролитическим углеродом (процессы CVI).

7. Выбор типа полимерного связующего из ряда используемых для получения углеродной матрицы и отличающихся выходом кокса в процессе пиролиза (например, фенолоформальдегидные, фурановые или каменноугольные и нефтяные пеки, имеющие массовый коксовый остаток в диапазоне от 50 до 90 %) и режимов карбонизации (температурно-временной режим и давление, влияющие на величину коксового остатка). Таким образом, существенно повысить выход кокса можно путем проведения процессов карбонизации при повышенном давлении (до 10 МПа) термобарического процесса [14].

Необходимо отметить, что ни один из перечисленных выше подходов, как самостоятельно, так и в комбинации с другими, не обеспечивает полного решения проблемы однородности процесса силицирования в объеме УУКМ. В наибольшей степени этому условию соответствует подход, основанный на процессе с полным «внутренним силицированием», когда получается достаточно однородная, но пористая матрица. Наличие в КМК сегментов, содержащих в боль-



Рис. 5. Микроструктура образца, полученного методом полного «внутреннего силицирования»: черное — углеродные волокна; светло- и темно-серое — пористая SiC-матрица [10]

шом количестве углеродную матрицу, создает определенные ограничения в применении таких композитов в условиях воздействия высоких температур и кислородсодержащих сред.

Проблема получения однородной по объему и с минимальной пористостью SiC-матрицы наиболее полно может быть решена в рамках модификации процесса LSI, основанного на способе введения углеродного наполнителя путем пропитки волокнистого каркаса суспензией, содержащей полимерную связку и порошки углеродных материалов и SiC [1, 15]. В соответствии с этой технологией из волокнистых материалов. пропитанных суспензией, формируются преформы заданной структуры армирования, которые подвергаются уплотнению и термообработке для отверждения полимерной связки. Матрица композита на данном этапе состоит из порошков SiC, углерода и полимерной связки. Во время высокотемпературного пиролиза часть связки превращается в пористую углеродную матрицу, которая позволяет сохранить форму заготовки. Окончательное уплотнение осуществляется путем инфильтрации этой пористой заготовки расплавом Si, в ходе которой Si вступает в реакцию с С в заготовке и формирует непрерывную SiCфазу в матрице. Таким образом, может быть получен КМК с пористостью менее 2 об. %.

Особенностью данной технологии является то, что небольшое количество полимерной связки образует после пиролиза пористую матрицу, в которой равномерно распределены микрогранулы порошков С и SiC доступные для расплава Si в процессе силицирования. Таким образом, путем подбора соотношения объемов полимерной связки, порошков С и SiC, а также степени уплотнения полуфабриката можно обеспечить оба условия проведения процесса LSI, при котором образуется однородная по объему практически беспористая карбидкремниевая матрица [9] (рис. 6).



Рис. 6. Типичная микроструктура КМК на основе карбидкремниевых волокон, полученного по варианту LSI с пропиткой армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок [15]

Эффективная реализация данной модификации процесса LSI требует выполнения как минимум двух дополнительных условий.

1. В этой модификации процесса поверхность армирующих волокон становится доступной для контакта с расплавом Si, поэтому обязательным условием является нанесение на армирующие волокна защитных покрытий.

2. Необходимым условием получения практически чистой SiC-матрицы является полное преобразование углеграфитовых частиц в SiC в процессе их взаимодействия с расплавом Si. В работе [16] приводятся результаты изучения механизма реакции образования SiC на межфазной границе расплава Si и C, которые показали, что поверхностный слой SiC формируется до максимальной толщины (примерно 10-15 мкм), после чего рост слоя SiC практически приостанавливается. Таким образом, подобрав соответствующий размер углеграфитовых частиц, можно обеспечить высокую степень перехода С в SiC при контакте с расплавом Si. В работе [16] указывается на материал. полученный методом силицирования углеродной матрицы, в котором путем подбора гранулометрического состава графитовых частиц и степени уплотнения полуфабриката удалось получить керамику плотностью 3,1 г/см³ с фазовым составом, включающим 95 % SiC и 5 % Si, при полном отсутствии остаточного С.

Еще один подход, обеспечивающий практически полный перевод С в матрице заготовки в SiC, описан в работе [17]. Здесь SiC образуется в результате реакции жидкого Si с пористым углеродным ксерогелем. Углеродные ксерогели — относительно новый класс технического С, обладающий уникальной пористой структурой с высокой удельной поверхностью (600-700 м²/г) и тонкими стенками пор, что обеспечивает полное преобразование С в SiC при пропитке ксерогеля расплавом Si. Традиционный метод получения углеродных ксерогелей карбонизация ксерогелей фенол-, резорцинолкрезолформальдегидных и некоторых других смол [18]. В работе [17] пористый С образуется с помощью золь-гель процесса из резорцина и формальдегида с последующим пиролизом. Этот метод был выбран из-за возможности управления пористостью углеродного ксерогеля путем корректировки параметров синтеза (количество реагентов, природа и количество катализатора. параметры гелеобразования, сушки и пиролиза). Весь процесс получения КМК в данном методе состоит из следующих стадий: 1 — нанесение на поверхность УВ защитных покрытий из слоев пироуглерода и SiC методом CVI; 2 — пропитка волокнистой преформы суспензией, содержащей порошки B₄C и Al₂O₃ (вводятся в KMK для обеспечения «самозалечивающего» эффекта в процессе эксплуатации при высоких температурах в агрессивных средах [19]); 3 — введение в преформу растворов соответствующих компонентов и образование пористого углеродного ксерогеля; 4 — инфильтрация в волокнистую заготовку расплава Si, который взаимодействует с пористым С с образованием SiC-матрицы, связывающей все компоненты пористой заготовки (волокна и керамические порошки) в монолитный материал. Микроструктура матрицы заготовки была оптимизирована путем выбора такой пористости и размера пор углеродного ксерогеля, чтобы минимизировать содержание остаточного Si, при этом избежав явлений, связанных с преждевременной остановкой пропитки кремнием из-за перекрытия пор образующимся SiC. В результате расчетов и экспериментальных исследований было установлено, что оптимальная пористость углеродного ксерогеля должна быть не менее 42 %.

ДЕГРАДАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ И SIC-ВОЛОКОН ОТ РАСПЛАВА КРЕМНИЯ

Так как процесс LSI протекает при высокой температуре (выше 1500 °С), а расплав Si представляет собой очень агрессивную среду, то его контакт с армирующими волокнами приводит к их деградации. При контакте с УВ жидкий Si активно реагирует с ними с образованием поликристаллического SiC (рис. 7) [19]. Деградация армирующих волокон в процессе силицирования является одной из главных причин снижения механических характеристик KMK.

Наиболее остро эта проблема стоит для модификаций процессов LSI, в которых полуфабрикат для силицирования получают пропиткой волокнистых каркасов суспензией, содержащей порошки углеграфитовых материалов. При силицировании таких полуфабрикатов армирующие волокна практически открыты для контакта с расплавом Si, что требует принятия специальных мер по их сохранности. Негативное влияние этой проблемы может быть существенно сниже-

28

но за счет использования ряда подходов, обеспечивающих увеличение стойкости армирующих волокон к расплаву Si. В частности, к ним можно отнести следующие:

1. Использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон [20]. Для УВ предпочтительной является замена карбонизованных УВ на более стойкие к расплаву Si графитизированные, как правило, высокомодульные УВ. Для КМК с карбидкремниевыми волокнами в наибольшей степени подходят стехиометрические SiC-волокна третьего поколения (например, волокна типа Hi-Nicalon S, Tyranno SA или Sylramic). Эти волокна обладают повышенной термостабильностью по сравнению с волокнами первого и второго поколения, что позволяет избежать деградации свойств волокон в ходе процесса получения КМК. Однако определенным ограничением для практического применения SiC-волокон третьего поколения являются их относительно малый объем производства и высокая стоимость.

2. Нанесение на поверхность волокон различными технологическими способами (газофазными, жидкофазными, золь-гель методами и др.) защитных моно- и многослойных покрытий. Наиболее распространенные материалы покрытий на УВ — это слои из углерода (пироуглерод, кокс), SiC и BN. Кроме того, могут быть использованы и другие покрытия — TaC, VC, TiC, B₄C, Si₃N₄, MoSi₂ или их комбинации [20–22]. Для SiCволокон, используемых в технологии LSI, предлагается использовать комбинацию из слоев BN и Si₃N₄ (см. рис. 6) [15]. Данные покрытия могут параллельно решать и задачу защиты волокон от окисления в КМК, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. В любом случае к этим защитным покрытиям должен быть применен ряд требований, наиболее важными из которых являются [20]:

• обеспечение таких свойств защитных покрытий, которые, с одной стороны, имели бы хорошую адгезию к волокну (для сохранения его окислительной устойчивости), а с другой — возможность отслоения и вытягивания волокна из матрицы (для повышения вязкости разрушения KMK);

• подбор толщины покрытия, что связано с его сплошностью, трещиностойкостью и возможным снижением прочности;

• обеспечение близких значений ТКЛР покрытия и ТКЛР волокна и матрицы.

3. Для модификации метода LSI, в котором используются заготовки из УУКМ, основным способом защиты волокон является организация плотной коксовой оболочки вокруг пучков волокон в процессе сегментации углепластиковой заготовки при ее карбонизации. В резуль-



Рис. 7. Микроструктура образца, полученного методом LSI карбонизированного углепластика: светло-серое — SiC; белое — свободный кремний; черное — деградированные УВ

тате, когда жидкий Si достигает пучков армирующих волокон, он в первую очередь вступает в химическую реакцию с углеродным коксом на их поверхности, образуя при этом SiC-пленку, ограничивающую проникновение Si внутрь пучков. Таким образом, при правильной организации коксовой оболочки для этой модификации метода LSI практически не требуется нанесение на поверхность волокон защитных покрытий. Эффективным способом повышения плотности коксовых оболочек является многостадийная пропитка волокнистого каркаса коксующимися составами. В работе [23] предложена двухэтапная пропитка: на первом этапе низковязким связующим, которое проникает внутрь пучков УВ, а на втором — более вязким связующим (включающим в том числе порошки С и SiC), которое остается на поверхности пучков. Такая схема. с одной стороны, создает плотную защитную коксовую оболочку на пучках УВ перед этапом силицирования, а с другой — обеспечивает совместность работы моноволокон в пучках через связь с полученной внутрипучковой углеродной матрицей, что способствует повышению механических характеристик конечного КМК.

НАЛИЧИЕ МИКРОТРЕЩИН, ОТКРЫТЫХ И ЗАКРЫТЫХ ПОР

Этот вид технологических дефектов оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики КМК, такие как герметичность и стойкость к окислению материала. Поры и микротрещины — это каналы, по которым агрессивная среда может проникать вглубь КМК, вызывая деградацию компонентов (прежде всего армирующих волокон) материала.

Несмотря на то, что КМК, полученные по технологиям LSI, как правило, по различным справочным данным, имеют заявленную закрытую пористость менее 1 %, реально она может составлять 1-5 %. При использовании заготовок из УУКМ это обуславливается тем, что после процесса карбонизации углеродная матрица может иметь достаточное количество замкнутых пор, в которые не проникает расплав Si и не заполняет их. Для модификаций, основанных на пропитке волокнистого каркаса суспензией, большая часть пористости является результатом образования закрытых пор в пучках волокон на стадии газофазного нанесения защитных покрытий на волокна (процессы CVD), что делает их недоступными для суспензии и расплава Si на более поздних стадиях процесса [15].

Частично конечную пористость КМК можно снизить путем проведения высокотемпературной операции графитации углеродсодержащего полуфабриката. В результате этого процесса карбонизованный кокс графитизируется с увеличением плотности и уменьшением объема, что способствует вскрытию замкнутых пор и образованию сквозных транспортных поровых каналов для доставки расплава Si.

Можно выделить как минимум две причины возникновения микротрещин в объеме КМК. Вопервых, микротрещины образуются на этапах высокотемпературных процессов карбонизации углепластиковых полуфабрикатов (получение УУКМ) и последующего силицирования вследствие разности ТКЛР волокнистых и матричных (углеродный кокс, SiC, остаточный Si) компонентов КМК; во-вторых, вследствие объемного расширения кремния при затвердевании, что при его избытке в поровых каналах КМК может создавать достаточно большие растягивающие напряжения, которые в итоге могут приводить не только к образованию трещин в конечном КМК, но и к его полному разрушению.

Если на изделии из КМК присутствуют функциональные слои, например фрикционные, получаемые одновременно с керамическим композитом, то для этих слоев возможно появление характерного поверхностного растрескивания



Рис. 8. Поверхностное растрескивание Si-SiCфрикционного слоя на поверхности тормозного диска из C_f/SiC-композита

(рис. 8) [24]. Основная причина этого явления — существенное различие ТКЛР материала поверхностного слоя и базового КМК. Показано, что такого рода поверхностное растрескивание усиливается, если в качестве армирующего материала КМК используются тканевые или ленточные слоистые материалы, и снижается при применении дисперсных хаотично распределенных по объему материала армирующих волокон.

Как отмечается в работе [25], получению герметичных КМК, т. е. без наличия в них сквозных пор и микротрещин, способствует комплексное выполнение ряда условий и требований.

1. Приближение ТКЛР компонентов УУКМ (волокно, углеродный кокс) к ТКЛР SiC (~ 4·10⁻⁶ K⁻¹), что минимизирует внутренние напряжения в КМК на стадии охлаждения. Поэтому низкомодульные углеродные волокна, например типа Урал-ТМ-4, более предпочтительны, чем высокомодульные волокна, имеющие ТКЛР менее 3·10⁻⁶ K⁻¹.

2. Использование пористого углеграфитового материала заготовки с преобладанием пор размерами 80-120 мкм, что позволяет ограничить количество входящего в поры заготовки Si, а значит, создать лучшие условия для перевода его в SiC и тем самым ограничить количество свободного Si в KMK и, соответственно, уменьшить растягивающие напряжения при его затвердевании [25, 26].

3. Согласование температурно-временного режима процесса силицирования: температура и время протекания процесса должны быть достаточными для перевода большей части зашедшего в поры Si на этой стадии в SiC и тем самым получения KMK со сравнительно низким содержанием свободного Si.

4. Для устранения наружных микротрещин и повышения герметичности изделия из КМК на его поверхность могут наноситься шликерные покрытия [25] или их комбинация с газофазными покрытиями [27]. Формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции из мелкодисперсного порошка С или его смеси с SiC позволяет получить на изделии герметичное карбидкремниевое покрытие. При силицировании шликерное покрытие превращается в покрытие из реакционно-связанного или самосвязанного SiC, мелкие поры которого заполнены свободным Si, что придает герметичность карбидкремниевому покрытию.

Еще одним из методов борьбы с поверхностными трещинами после получения конечного КМК с покрытиями является введение в объем микротрещин керамических составов на базе полимерных суспензий или коллоидных растворов с наноразмерными керамическими частицами, например SiO₂ [28, 29]. После дополнительной операции пиролиза такие керамические составы залечивают микротрещины и защищают УВ от контакта с кислородсодержащими средами при повышенных температурах эксплуатации. Аналогичная задача залечивания микротрещин может быть решена при использовании газофазных методов нанесения покрытий (процессы CVD) [27, 30].

ВНУТРЕННЕЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ ВСПУЧИВАНИЕ (ВЫКРАШИВАНИЕ) КОНЕЧНОГО КМК

Это наиболее серьезный тип дефектов КМК, который может возникать как на стадии карбонизации углепластика, так и на стадии силицирования. При карбонизации данная проблема характерна, как правило, для достаточно толстостенных изделий и является следствием температурно-временной несогласованности проведения этой операции. При определенных температурах карбонизации полимерных связующих выделяется большое количество летучих компонентов, которые, не успевая выходить на поверхность через образующиеся поровые каналы, создают внутри углепластикового полуфабриката растягивающие внутренние напряжения, которые могут вызывать межслоевые растрескивания, внутренние пузыри, поверхностное вспучивание (выкрашивание). Полученные дефекты в дальнейшем неустранимы.

Данная проблема на стадии карбонизации может решаться следующими путями.

1. Использование полимерных связующих с максимально возможным коксовым числом, т. е. уменьшением выделения летучих компонентов. Однако при этом следует учитывать, что данный подход приводит к уменьшению объема поровых каналов, что опять же уменьшает возможности выхода летучих компонентов и снижает возможности доступа расплава Si вглубь композита.

2. Оптимизация силовых режимов формования углепластиковых заготовок, обеспечивающих плотность заготовок спрессованного каркаса, при которой обеспечивается отсутствие структурных макродефектов (трещин и расслоений) на стадии карбонизации. В работе [7] показано), что большие значения плотности хаотично-армированной заготовки приводят к перепрессовке, в результате которой затрудняется отвод летучих соединений при карбонизации, что ведет к неизбежному возникновению трещин или расслоений (рис. 9).

3. Проведение операции карбонизации под давлением (термобарический процесс) для уменьшения выделения летучих соединений, что, как правило, приводит к существенному усложнению и удорожанию процесса получения изделий из КМК.

4. Увеличение временного режима процесса карбонизации связующих, который для крупногабаритных изделий может достигать



Рис. 9. Рентгеновская томограмма полуфабриката из УУКМ, полученного из углепластиковой заготовки с высокой плотностью

сотен часов. При этом следует учитывать, что, например, при карбонизации фенолформальдегидных связующих максимальное выделение летучих компонентов происходит в диапазоне 400-600 °C, а рекомендуемая скорость нагрева должна быть минимальна и не превышать единиц градусов в час [31].

5. Повышение межслоевой прочности за счет использования прошитых, плетеных или объемно-тканых волокнистых заготовок.

На стадии силицирования главной причиной возникновения таких серьезных дефектов является объемное расширение остаточного Si при затвердевании в случае его избытка в поровых каналах KMK.

Наиболее сложно эта проблема решается в случае реализации процесса LSI с совмещением в одну стадию процессов карбонизации и силицирования [23]. В этом случае дефекты, возникшие на стадии карбонизации, наследуются и усугубляются на стадии силицирования и наблюдается межслоевое растрескивание (рис. 10), в отличие от раздельного проведения процесса, когда заготовки с дефектами выбраковываются после стадии карбонизации.



Рис. 10. Сечение образца из КМК, полученного по совмещенным в одну стадию процессам карбонизации и силицирования, с дефектом в виде межслоевого растрескивания

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены типовые технологические дефекты, характерные для методов получения КМК с SiC-матрицей, основанных на процессах LSI. Показано, что большинство дефектов являются следствием сложных физико-химических и теплофизических явлений, сопровождающих данные технологии. Для базовых технологических дефектов сформулированы практические рекомендации для их недопущения или минимизации их влияния на эксплуатационные характеристики конечного материала. Показано,

Библиографический список

1. *Garshin, A. P.* The state-of-art technologies for the fiber-reinforced composition materials with the ceramic refractory matrix (Review) / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

Гаршин А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

2. ГОСТ Р 56465-2015. Системы космические. Материалы неметаллические на основе керамоматричных и углерод-углеродных композиционных материалов, применяемые в составе жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ориентации и коррекции импульсов). Классификация. Номенклатура показателей.

3. *Krenkel, W.* Carbon fiber reinforced CMC for highperformance structures / *W. Krenkel* // International Journal of Applied Ceramic Technology. -2004. - Vol. 1, $\mathbb{N} \ge 2$. - P. 188–200.

4. *El-Hija, H. A.* Development of C/C–SiC brake pads for high-performance elevators / H. A. *El-Hija, W. Krenkel, S. Hugel* // International Journal of Applied Ceramic Technology. -2005. - Vol. 2, No 2. - P. 105–113.

5. *Li*, *B*. Low-cost preparation and frictional behaviour of a three-dimensional needled carbon/silicon carbide composite / *B. Li*, *L. Cheng*, *L. Yu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. -2009. - Vol. 29, № 3. - P. 497–503.

6. *Станкус, С. В.* Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии / *С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, П. В. Тягельский //* Теплофизика высоких температур. — 1999. — Т. 37, № 4. — С. 559-564.

7. *Елаков А. Б.* Разработка технологии изготовления углерод-углеродного композиционного материала на основе нетканого окисленного полиакрилонитрила : дис. ... канд. техн. наук / *А. Б. Елаков.* — Королев, 2018. — 144 с.

8. *Kulik, V. I.* The investigation of tribotechnical characteristics for composites based on carbide-silicon matrix / *V. I. Kulik, A. S. Nilov, A. P. Garshin* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 259–268.

Кулик, В. И. Исследование триботехнических характеристик композиционных материалов с карбидкремниевой матрицей / В. И. Кулик, А. С. Нилов, А. П. Гаршин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 45-56.

9. *Гаршин, А. П.* Конструкционные карбидокремниевые материалы / А. П. Гаршин, В. В. Карлин, Г. С. что ряд рекомендаций, с одной стороны, являются общими для нескольких видов дефектов, а с другой — могут быть взаимоисключающими для других дефектов. Все это свидетельствует о необходимости проведения специальных исследований по оптимизации состава полуфабрикатов и режимов всех стадий технологического процесса — формования полимерного композита, карбонизации и силицирования — с целью получения КМК с минимальной дефектностью и максимально высокими эксплуатационными свойствами.

Олейник, В. Н. Островерхов. — Л. : Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1975. — 152 с.

10. *Mentz J.* Processing of porous C/SiC «via siliconizing» / J. Mentz, M. Muller, H.-P. Buchkremer, D. Stover // Proc. of International Conference on Carbon Materials «Carbon'01», Lexington, Ky, 14–19 July 2001. https://acs. omnibooksonline.com/data/papers/2001_31.3.pdf.

11. **Ершов, А. Е.** Метод расчета фазового состава SiC-Si-C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц / А. Е. Ершов, С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, вып. 6. — С. 888-895.

12. **Крамаренко, Е. И.** Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса С/ SiC / Е. И. Крамаренко, В. В. Кулаков, А. М. Кенигфест [и др.] // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. — 2011. — Т. 13, № 4 (3). — С. 759–764.

13. **Костиков, В. И.** Основы технологии углеродуглекарбидкремниевых композитов для изделий экстремальных условий эксплуатации / В. И. Костиков, Н. М. Черненко, И. И. Сидоров // Тр. 3-й Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях», 13-17 сентября 2004 г., г. Кацивели, Украина, 2004. — С. 9, 10.

14. Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М. : Машиностроение, 1990. — 512 с.

15. *Corman, G. S.* Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerCompTM) ; In Hanbook of ceramic composites / *G. S. Corman, K. L. Luthra* ; ed. by P. Narottam. — Bansal, Boston, Dordrecht, London : Kluver Academic Publishers, 2005. — 554 p.

16. **Шикунов, С. Л.** Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, вып. 12. — С. 1871–1878.

17. *Magnant, J.* Carbon fiber / reaction-bonded carbide matrix for composite materials — manufacture and characterization / *J. Magnant, L. Maillé, R. Pailler* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 16. — P. 4497–4505.

18. **Молчанов, В. В.** Сорбенты и носители на основе нанопористых углеродных ксерогелей / В. В. Молчанов, М. Н. Щучкин, В. И. Зайковский [и др.] // Кинетика и катализ. — 2008. — Т. 49, № 5. — С. 734–740. 19. *Muller, M.* Origin and effect of fiber attack for the processing of C/SiC / *M. Muller, J. Mentz, P. H. Buchkremer, D. Stover* : in High temperature ceramic matrix composite by W. Krenkel [et al.] (eds). — 2001. — P. 66–72.

20. *Garshin, A. P.* Main areas for improving refractory fiber-reinforced ceramic matrix composite corrosion and heat resistance (Review) / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 673–682.

Гаршин, А. П. Основные направления повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 49–59.

21. Бакланова, Н. И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей : дис. ... докт. хим. наук / Н. И. Бакланова. — Новосибирск, 2011. — 380 с.

22. **Kobayashi, K.** High temperature oxidation of carbon/SiC/B₄C composite in different atmospheres / K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama // Tanso. — 1992. — Vol. 151. — P. 20–26.

23. **Пат. 2337083 Российская Федерация**. Способ получения волокнисто-армированного углеродкарбидокремниевого композиционного материала / Кулик В. И., Нилов А. С., Загашвили Ю. В., Кулик А. В., Рамм М. С. ; заявл. 07.06.06 ; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30.

24. **Krenkel, W.** Ceramic matrix composites for high performance friction applications / W. Krenkel, N. Langhof // In Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference, 2017. — P. 13–28.

25. Пат. 2480433 Российская Федерация. Способ изготовления герметичных изделий из углеродкарбидокремниевого материала / Синани И. Л., Бушуев В. М., Бутузов С. Е. ; заявл. 08.07.11 ; опубл. 27.04.13, Бюл. № 12.

26. **Породзинский, И. А.** Высокоплотные карбидкремниевые материалы с регулируемым фазовым составом : дис. ... канд. техн. наук / И. А. Породзинский. — Москва, 2015. — 146 с.

27. Пат. 2471707 Российская Федерация. Способ изготовления герметичных изделий из углеродуглеродного или углерод-карбидокремниевого композиционного материала / Синани И. Л., Бушуев В. М., Бутузов С. Е. ; заявл. 20.01.11 ; опубл. 10.01.13, Бюл. № 1.

28. *Nam, K. W.* Effect of crack healing of SiC according to times of SiO₂ colloid coating / K. W. Nam // Journal of Powder Technology. — 2013. — Article ID 695895. — 5 p.

29. Пат. 2008/007411 WO. Braking band composite structure of a brake disk / Goller R. S., Mauri B., Orlandi M. ; опубл. 17.01.2008.

30. *Courtois, C.* Protection against oxidation of C/SiC composites: oxidation behaviour of CVD TiB₂ coated substrates / *C. Courtois, J. Desmaison, H. Tawil //* Journal de Physique IV Colloque, 1993. — Vol. 3. — P. 843–853.

31. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фиалков.* — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с. ■

Получено 23.03.19 © А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. М. А. Марков¹ (🖾), д. т. н. С. С. Орданьян², к. т. н. С. В. Вихман², д. т. н. С. Н. Перевислов³, к. х. н. А. В. Красиков¹, А. Д. Быкова¹, М. В. Старицын¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБУН «Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

удк 666.3-187:661.665.1]:546.77 ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ MoSi₂-SiC-ZrB₂ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ

Исследованы и экспериментально обоснованы технологические режимы получения керамики на основе MoSi₂, упрочненной SiC и ZrB₂, обладающей повышенными физико-механическими свойствами (относительная плотность ≥ 99,1 %, предел прочности при изгибе 480 МПа). Разработанные композиционные материалы могут быть рекомендованы для создания на их основе функциональной конструкционной керамики, работающей в условиях повышенных температур в окислительной среде.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, карбид кремния, спекание, жаростойкость.

введение

Кремнийсодержащие тугоплавкие соединения сохраняют работоспособность в окислительных средах при высоких температурах. Наибольшей жаростойкостью обладает MoSi₂, являющийся основным компонентом нагревателей, работающих при температуре до 1750 °С, а также перспективным материалом при применении в качестве футеровок камер сгорания реактивных двигателей, в головных частях снарядов, передних кромках высокоскоростных летательных аппаратов и др. [1, 2].

Для решения современных технологических задач зачастую требуется повышение уровня физико-механических свойств материалов на основе $MoSi_2$. Для этого в материал вводят упрочняющие компоненты — нитевидные кристаллы SiC_w , Si_3N_{4w} , ZrO_{2w} и др. [3, 4]. В работе [5] предложен способ упрочнения путем совместного перемешивания порошковых компонентов $MoSi_2$ с частицами SiC с последующим горячим прессованием. Известны композиционные материалы на основе SiC, содержащие $MoSi_2$ и $NbSi_2$, которые синтезированы в процессе пропитки

> ⊠ M. A. Марков E-mail: barca0688@mail.ru

химически активным расплавом [6]. В технической литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованиям системы MoSi₂-SiC, однако возможности получения таких керамик свободным спеканием практически не изучены. В работах [7, 8] отмечается, что перспективной композиционной керамикой на основе MoSi₂ могут быть материалы системы MoSi₂-SiC-ZrB₂(TiB₂). Ранее показано, что SiC сосуществует с большим числом тугоплавких соединений, среди которых следует выделить бориды и карбиды переходных металлов. Наибольший интерес вызывает система SiC-ZrB₂ [9, 10]. На сегодняшний день отсутствует информация о тройной диаграмме состояния системы MoSi₂-SiC-ZrB₂, поэтому весьма перспективно исследовать ее отдельные области для оценки взаимодействия компонентов.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения керамических материалов на основе MoSi₂ методом твердофазного спекания с добавкой упрочняющих частиц SiC и ZrB₂, исследование структуры и свойств полученных материалов, оценка перспектив их использования на практике.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения спеченных композиционных материалов в системах $MoSi_2-SiC,\ MoSi_2-SiC-ZrB_2$ в качестве исходного сырья использовали

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

Порошок	Размер частиц <i>d</i> , мкм	Фазовый состав,%
SiC марки FCP-13	0,5-1,0	α -SiC (6H) > 80
(Saint-Gobain, Hop-		α -SiC (4H) > 15
вегия)		α -SiC (33R) ≤ 5
MoSi ₂ квалификации	5-11	$MoSi_2 > 99$
Ч, Россия		
ZrB2 квалификации Ч,	10-20	$ZrB_2 > 99$
Россия		

порошки SiC, MoSi₂ и ZrB₂ (табл. 1). Порошки MoSi₂ и ZrB₂ дополнительно измельчали в вибрационной лабораторной мельнице типа ВМЛ-1,5 в среде этилового спирта. Размер частиц порошков после помола составлял d = 1-3 мкм. Дисперсность порошков определяли методом лазерного дифракционного анализа на приборе Malvern Mastersizer 2000. Порошки перемешивали в барабанном смесителе в среде бензина с одновременным введением временной технологической связки — парафина в количестве 4 мас. % сверх 100 %. Заготовки формовали на гидравлическом прессе Nordberg под давлени-



Рис. 1. Усадка образцов при нагревании: *а* — система MoSi₂–SiC; *б* — система MoSi₂–SiC-ZrB₂

Таблица 2. Составы образцов системы MoSi2-SiC, MoSi2-SiC-ZrB2

	Содержание								Теоретическая	
Образец	MoSi ₂		SiC			ZrB_2			плотность,	
	об. %	мас. %	мол. %	об. %	мас. %	мол. %	об. %	мас. %	мол. %	ρ _{теор} , г/см ³
1	75,0	0,85	61	25,0	0,15	39	-	-	-	5,50
2	60,0	0,75	43	40,0	0,25	57	-	-	-	5,04
3	80,0	0,89	73	10,0	0,03	18	10,0	0,08	9	5,71
4	33,3	0,21	23	33,3	0,21	46	33,3	0,39	31	5,20
5	50,0	0,54	40	15,0	0,08	23	35,0	0,37	37	5,76
6	50,0	0,57	38	25,0	0,15	37	25,0	0,28	25	5,47

ем 80-100 МПа. Прессованные образцы размером 6×6×70 мм (табл. 2) сушили и спекали в вакуумной печи марки ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 в среде Ar, при 1750, 1830, 1850 и 1880 °С в течение 1 ч. Усадку материалов определяли на дилатометре марки L75V.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Открытую пористость и морфологию поверхности образцов исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer A1m фирмы Carl Zeiss в сертифицированной программе AxioVision Rel. 4.8.

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на разрывной машине AG-300 kNX фирмы Shimadzu на 5 образцах для каждого состава при разных технологических параметрах спекания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальную температуру твердофазного спекания материалов определяли путем анализа кривых усадки (рис. 1). Для этого образцы нагревали до 1800 °С в среде Ar (данная температура является ниже эвтектической). Ранее в работах [10, 11] показано, что вероятная минимальная температура образования жидкой фазы в системе SiC-MoSi₂ составляет 1900 °С при ориентировочном соотношении компонентов, об. %: 70 MoSi₂ + 30 SiC.

При введении 25 об. % SiC в матрицу MoSi₂ усадка образцов составила 15-16 %, что говорит о хорошем уплотнении материала в процессе спекания. Повышение содержания SiC до 40 об. % определяет снижение усадки до 5-7 %, причем материал незначительно изменяет размеры вплоть до 1800 °C, что, вероятнее всего, связано с образованием в материале карбидкремниевого трехмерного каркаса, который препятствует интенсивному уплотнению материала. Дальнейшее увеличение содержания SiC требует существенного повышения температуры спекания для осуществления интенсивного массопереноса. В тройной системе MoSi₂-SiC-ZrB₂ наибольшей усадкой (16-18 %) характеризуются образцы составов 3 и 5, ко-
торые содержат меньше 25 об. % SiC. Следует отметить, что для всех экспериментальных образцов темп усадки значительно увеличивается в диапазоне 1000-1200 °С. На основании полученных данных выбраны следующие температуры твердофазного спекания: для двойной системы 1830, 1850 и 1880 °С, для тройной системы 1750, 1830 и 1880 °С.

Образцы нагревали до 1100 °С в вакууме для удаления парафина и сорбированных примесей, затем в среде Ar осуществляли выдержку до заявленных температур. Образцы, спекаемые при 1880 °С, предварительно уплотняли на гидростатическом прессе под давлением 1000 МПа. Зависимость предела прочности при изгибе от пористости спеченных образцов показана на рис. 2.

Экспериментальные образцы состава 5, спеченные при 1830 °С, характеризуются относительной плотностью, близкой к теоретической, и пределом прочности при изгибе (480±10) МПа. Трехкомпонентный материал показывает максимальный уровень прочности



Рис. 2. Зависимость предела прочности при изгибе от пористости спеченных материалов: *a* — система MoSi₂–SiC; *б* — система MoSi₂–SiC–ZrB₂

(см. рис. 2, б). Относительно высокими механическими характеристиками обладает также материал состава 3 трехкомпонентной системы, спеченный при 1830 °С, и состав 1 двухкомпонентной системы, спеченный при 1850 °С (см. рис. 2). Материалы с оптимальными физико-механическими свойствами демонстрируют наибольшую усадку, что приводит к значительному их уплотнению при спекании, росту их плотности и, как следствие, повышению предела прочности при изгибе. Составы 4 и 6. содержащие большое количество SiC (от 25 об. %), характеризуются плохим уплотнением и большой пористостью. На поверхности образцов после спекания наблюдали образование корки, вероятно, вследствие образования эвтектического расплава и выхода его на поверхность из-за плохого смачивания зерен.

На рис. З показан характерный вид поверхности материалов, спеченных при оптимальных температурах. В табл. З приведены характеристики пористости и размера зерен наиболее плотных материалов.

Спеченные при оптимальных температурах материалы характеризуются минимальной пористостью и высокой плотностью, однако в результате процесса массопереноса и последующей рекристаллизации в процессе твердофазного спекания наблюдается рост зерна (см. табл. 1, 3).

Таблица 3. С і	Габлица З. Свойства спеченных образцов							
	Размер зерен	Относитель-	Общая					
Образец	$d_{\min} / d_{0,5} / d_{\max}$	ная плотность	пористость					
	МКМ	ρ±0,1, %	П±0,1, %					
Состав 5,	1,8 / 8,2 / 14,7	99,0	1,0					
спекание								
при 1830 °C								
Состав 5,	2,6 / 8,4 / 13,9	98,1	1,8					
спекание								
при 1880 °C								
Состав З,	1,5 / 7,9 / 18,1	99,1	1,0					
спекание								
при 1830 °C								
Состав 1,	1,1/6,5/12,2	99,2	0,8					
спекание								
∣при 1850 °С								

а 50 мкм б 50 мкм в 50 мкм

Рис. 3. Микроструктура образцов: *a* — состав 5, 1830 °С; *б* — состав 3, 1830 °С; *в* — состав 1, 1850 °С

икроструктура ооразцов: *а* — состав 5, 1830

36

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования микроструктуры и физико-механических характеристик твердофазно-спеченной керамики в системе MoSi₂-SiC. Определена оптимальная температура спекания 1850 °C. Получены плотные материалы (пористость ≤ 0,8 %) с пределом прочности при изгибе (400±10) МПа. Показано, что при введении в матрицу из MoSi₂ более 40 об. % SiC происходит снижение прочности материала, вероятнее всего, из-за замедления массопереноса при спекании.

Проведены исследования микроструктуры и физико-механических характеристик твердофазно-спеченной керамики в системе MoSi₂-SiC-ZrB₂. Оптимальная температура спекания 1830 °C. Получены плотные материалы (пористость ≤ 1,0 %) с пределом прочности при

Библиографический список

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

2. Lohfeld, S. Oxidation behaviour of particle reinforced $MoSi_2$ composites at temperatures up to 1700 °C / S. Lohfeld, M. Schutze, A. Bohm [et al.] // J. Materials and Corrosion. -2005. -Vol. 56, No 2. -P. 250-258.

3. *Gang, Wang.* Effect of addition of oxides on low-temperature oxidation of molybdenum disilicide / *Wang Gang, Jiang Wan, Bai Guangzhao, Wu Libin // J. Am. Ceram.* Soc. — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 731–734.

4. **Vasudevan, A. K.** A comparative overview of molibdenumdisilicide composites / A. K. Vasudevan, J. J. Petrovic // Pap. 1 st. High Temp. Struct. Silicides Workshop. — Gaithersburg. — 1991. — № 1/2. — P. 1–17.

5. *Maloney, M. J.* Development of continuous-fiberreinforced MoSi₂-base composites / *M. J. Maloney, R. J. Hecht* // Materials Science and Engineering. — 1992. — Vol. A155. — P. 19–31.

6. *Шикунов, С. Л.* Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / *С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов //* Журнал технической физики. — 2017. — № 87 (12). — С. 49, 50.

изгибе (480±10) МПа. При введении в материал ≥ 25 об. % SiC также происходит снижение уровня прочности.

Полученные материалы могут быть рекомендованы для создания на их основе функциональной конструкционной керамики, работающей в условиях повышенных температур в окислительной среде.

* * *

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004. Уникальный идентификатор RFMEFI 59517Х0004.

7. **Huang Chao, M.** Properties and microstructure of MoSi₂–SIALON patriculate ceramic composites / *M. Huang Chao, Y. Yuh Chao, Mohammad Farooque* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — № 11. — P. 2837–2843.

8. Пат. 564820 США. Композиционный материал с матрицей из дисилицида молибдена / Petrovic J. J., Honnell R. E., Gibbs W. S. — № 5069841; заявл. 09.08.90; опубл. 03.12.91.

9. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие SiC с ZrB₂ / С. С. *Орданьян, А. И. Дмитриев, Е. С. Морошкина* // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. — 1989. — Т. 25, № 10. — С. 1752–1754.

10. **Орданьян, С. С.** Строение разреза SiC-MoSi₂ в системе Mo-Si-C / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, С. А. Ларенцева, В. В. Смирнов / Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 1. — С. 2-4.

11. **Орданьян, С. С.** Закономерности взаимодействия в системах SiC-*Me*^{IV-V}B₂ / *С. С. Орданьян //* Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 11. — С. 2439-2444.

Получено 11.03.19 © М. А. Марков, С. С. Орданьян, С. В. Вихман, С. Н. Перевислов, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, М. В. Старицын, 2019 г.

Минобрнауки России приглашает Вас принять участие в семинаре!

В соответствии с решениями Межправительственных комиссий России и Италии по научно- техническому сотрудничеству и задачами Национальной программы «Наука» МИНОБРНАУКИ РФ проводит на базе Российского Центра науки и культуры в Риме семинар **«АВТОНОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ. ПЕРСПЕКТИВЫ СОВМЕСТНЫХ НАУЧНЫХ ПРОЕКТОВ**».

Дата: 12 ноября 2019 г.

Соорганизатор: Средиземноморский институт Фундаментальной Физики (Италия)

Основные цели:

- Организация площадки для обмена научным опытом, обсуждения актуальных научных вопросов и перспективных направлений научных исследований
- Привлечение компетенций зарубежных ученых (специалистов мирового уровня и молодых талантливых исследователей, имеющих научные результаты высокого уровня), в российские научные организации, научно-образовательные центры мирового уровня, технологические компании и вузы, выполняющие исследования и разработки по приоритетам научно-технологического развития.

С условиями участия Вы можете ознакомиться на сайте https://metalspace.ru/rcsc.html

К. т. н. **Д. Д. Несмелов** (🖂), к. х. н. **О. А. Кожевников**, к. т. н. **С. В. Вихман**, **Е. С. Новоселов**, **И. В. Шаталкина**

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

УДК 666.3-187:666.762.5]:546.654

СИНТЕЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ LaB₆–ZrB₂ БОРОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ La(OH)₃ И ZrO(OH)₂, СООСАЖДЕННЫХ В СУСПЕНЗИИ БОРА

Проведен синтез порошковой смеси эвтектического состава в системе LaB₆-ZrB₂ боротермическим восстановлением смеси La(OH)₃ и ZrO(OH)₂ в вакууме при температурах изотермической выдержки от 1200 до 1600 °C. Смесь гидроксидов получали совместным осаждением из водных растворов нитратов лантана и цирконила в суспензии аморфного бора. Исследовано влияние избытка бора на фазовый и элементный состав смеси боридов. Установлена зависимость дисперсности полученных порошков от температуры синтеза.

Ключевые слова: совместное осаждение, боротермическое восстановление, гексаборид лантана, диборид циркония.

ВВЕДЕНИЕ

втектические композиции в системах LnB₆-**Э**МеВ₂ (где Ln — лантаноиды, Me — переходные металлы IV-VI групп) обладают высоким уровнем термоэмиссионных [1-8] и физикомеханических свойств [6, 9-14], а также представляют потенциальный интерес вследствие выдающихся оптических характеристик гексаборидов РЗМ в ближней ИК-области спектра [15-19]. Благодаря высокой температуре плавления и способности в процессе окисления поверхностного слоя образовывать стабильные цирконаты и гафнаты со структурой пирохлора LaB₆ применяется в качестве добавок к ZrB₂ и HfB₂ при создании ультравысокотемпературных керамик (UHTCs), в частности в составе квазитройной системы ZrB₂-SiC-LaB₆ [20].

За последние десятилетия сформирован большой массив информации о фазовых равновесиях в квазибинарных системах LnB₆-MeB₂ [21-28] и близких к ним системах LnB₆-Me₂B₅ [29, 30]. Все изученные системы описываются диаграммами состояния эвтектического типа с небольшими (до 2-3 %) областями существования твердых растворов (рис. 1). Снижение температуры появления жидкой фазы в системах LaB₆-MeB₂ по отношению к температуре

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



Рис. 1. Диаграмма состояния системы LaB₆–ZrB₂ [21]

плавления чистого компонента достигает примерно 800 °С (для систем с участием наиболее тугоплавких боридов). Этот факт позволяет не только снижать температуру горячего прессования [14, 20, 31, 32] или электроимпульсного спекания (SPS) материалов на основе указанных систем [33, 34], но и реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления [35, 36], а также осуществлять получение направленно закристаллизованных эвтектик [1-3, 8-12, 37-41].

Для получения керамических материалов со структурой «модели эвтектики» [42] — спеченных высокоплотных поликристаллических материалов на основе систем $LnB_6-Me^dB_2$ с равномерным распределением частиц фаз диборида и гексаборида с эквивалентным диаметром d < 1 мкм, необходимо использовать нано- и субмикрокристаллические порошковые смеси

38

с высокой степенью гомогенизации в объеме. Это условие сложно обеспечить традиционными для керамической технологии (порошковой металлургии) способами механического перемешивания высокотвердых компонентов: неизбежно возникновение локальных отклонений от заданной концентрации и формирование агломератов. Образование агломератов может служить причиной нежелательного роста крупных зерен в структуре композиционного материала за счет вторичной рекристаллизации в процессе спекания.

Альтернативой длительному механическому перемешиванию порошков боридов может служить получение растворов смеси гидроксидов (или иных нерастворимых форм) лантана и переходного металла с их последующим перемешиванием с элементарным бором (или смесью бора с углеродом) для боро- или карботермического восстановления до соответствующих боридов. Этот способ обеспечивает более тщательную гомогенизацию компонентов в виде водорастворимых соединений, а также при условии верного подбора условий осаждения позволяет получать наноразмерные порошки оксидов [43-45]. Однако в этой схеме присутствует стадия механического смешения гидроксидов (или оксидов — после отжига) с бором, что может негативно влиять на распределение компонентов в объеме.

В работе проведено осаждение гидроксидов лантана и циркония непосредственно на высокодисперсные частицы элементарного бора в водной суспензии, что позволяет исключить из технологической цепочки стадию длительного механического смешения компонентов. Представляет интерес исследование влияния условий получения осадка в суспензии бора и температуры термообработки реакционной смеси на полноту синтеза LaB₆ и ZrB₂, чистоту и дисперсность синтезируемого продукта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали порошки нитрата цирконила ZrO(NO₃)₂·2H₂O и нитрата лантана La(NO₃)₃·6H₂O квалификации «химически чистый» с содержанием кристаллогидрата 99,0 мас. %. В качестве источника бора использовали аморфный бор марки Б-99В (99 % В), в качестве осадителя — водный 25 %-ный раствор аммиака.

Получение порошковой композиции в системе LaB₆-ZrB₂, соответствующей составу эвтектики (79,3 мас. % LaB₆), проводили согласно схеме, показанной на рис. 2.

На первой стадии готовили суспензию бора в растворе солей: растворяли соли в дистиллированной воде, в растворе солей диспергировали порошок аморфного бора. Растворение нитрата цирконила проводили в кислой среде



Рис. 2. Схема синтеза смеси LaB_6 - ZrB_2

(pH = 3,6÷3,8). Для исследования влияния потерь бора (частичное растворение с переходом в Н₃ВО₃ и испарение в процессе синтеза) на полноту протекания боротермического восстановления проводили серию синтезов с добавлением избытка бора от 0 до 15 мас. % с шагом 5 %. Осаждение смеси La(OH)₃ и ZrO(OH)₂ вели по обратной схеме: суспензию приливали к водному раствору аммиака. Условия для осаждения катионов Zr⁴⁺ и La³⁺ создавали, поддерживая значение pH на уровне 8,5÷9,0. Осадок промывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой с добавлением 0,1 мас. % изопропилового спирта в качестве ПАВ и затем высушивали при 110 °С. После сушки для разбивания агломератов проводили кратковременный сухой помол осадка в аттриторе в течение 15 мин мелющими телами из ZrO₂, после чего из полученного порошка полусухим одноосным прессованием в цилиндрической пресс-форме получали заготовки для синтеза. Давление прессования подбирали исходя из необходимого значения относительной плотности прессовок (ротн = 40-50 %). При ротн < 40 % слишком малая площадь соприкосновения частиц в брикете может ограничивать скорость твердофазной реакции при синтезе, тогда как при $\rho_{\text{отн}} > 50$ % недостаточная проницаемость поровой системы брикета также может ограничивать скорость прямой реакции за счет трудности удаления газообразных продуктов реакции (В₂О₂).

Высокотемпературный синтез смеси боридов проводили боротермическим восстановлением оксидов по условной реакции:

 $La(OH)_3 + ZrO(OH)_2 + B \rightarrow La_2O_3 + ZrO_2 + B + H_2O\uparrow \rightarrow AB_6 + ZrB_2 + B_2O_2\uparrow.$

Термообработку смеси гидроксидов и бора проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25 с изотермической выдержкой в течение 2 ч при давлении остаточных газов не более 10⁻² Па при 1200-1600 °C.

Дифференциальный термогравиметрический анализ исходных кристаллогидратов проводили с использованием дериватографа Shimadzu DTG-60. Рентгенофазовый анализ полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 20 10-80° (Си К_а-излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Объемное распределение частиц синтезированных порошков по размерам определяли методом лазерной дифракции в жидкости с использованием прибора Shimadzu SaldNano-7500. Анализ дисперсности и морфологии порошков проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH, микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифференциальной термогравиметрии нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и нитрата лантана La(NO_3)_3 $\cdot 6H_2O$ показаны на рис. 3.



Рис. 3. Дифференциальная термогравиметрия и дифференциальный термический анализ кристаллогидратов $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (кривые 1 и 3) и нитрата лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (кривые 2 и 4)

Ход кривых относительного изменения массы показывает, что уже при температуре около 700 °C разложение кристаллогидратов до чистых оксидов завершается. В 100 г кристаллогидратов $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ содержится соответственно 44 г ZrO_2 и 38 г La $_2O_3$, что было учтено при подготовке навесок для синтезируемых смесей.

После проведения совместного осаждения, промывки и фильтрации осадок находился в гелеобразном состоянии. Установленное по потере массы после прокаливания при 110 °С содержание воды составляло около 80 %. После высушивания осадка был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 4, а), который показал, что в составе смеси присутствуют аморфные фазы (характерное гало) и кристаллическая фаза La(OH)₃. После повторного высушивания при 300 °C несколько уменьшилось содержание аморфной фазы, пики La(OH)₃ стали более выраженными, а также появились размытые рефлексы моноклинного ZrO₂, что коррелирует с данными рис. З и свидетельствует о начале разложения гидроксида цирконила.

После проведения твердофазного синтеза во всем исследованном температурном диапазоне (1200–1600 °С), по данным РФА (см. рис. 4, a), в синтезированных порошках присутствовали основные фазы LaB₆ и ZrB₂. Интенсивность пиков LaB₆ и ZrB₂ закономерно возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки. В смесях, синтезированных при 1200 и 1350 °С, заметны слабые пики промежуточных соединений ZrO₂ и бората лантана LaBO₃. При повышении температуры изотермической выдержки до 1600 °С рефлексы LaBO₃ исчезают.

Влияние избытка бора на присутствие примеси LaBO₃ можно наблюдать на примере смесей, синтезированных при температуре выдержки 1600 °C (рис. 4, б). Дифракционные максимумы непрореагировавшего La₂O₃ имеют достаточно высокую интенсивность в спектре смеси без добавления избытка бора (0 %). В спектрах смесей с 5 и 10 % избытка В интенсивность пиков La₂O₃ заметно ниже. В спектре смеси с 15 % избытка В пики La₂O₃ практически незаметны.



Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции смесей, синтезированных при различных температурах (*a*) и с различным содержанием аморфного бора (*б*)

40

По данным EDX-анализа, среднее весовое соотношение элементов La:Zr составило 3,07, что близко к значению La:Zr = 3,16, соответствующему эвтектической концентрации в системе LaB₆-ZrB₂. Наименьшее содержание кислорода (1,9 мас. %) фиксируется в смесях с 15 % избытка бора, синтезированных при 1600 °C. В смесях, синтезированных при 1200 °C, содержание кислорода достигает 14 мас. %, что связано с наличием примесей ZrO₂ и LaBO₃.

Дисперсность частиц высушенного осадка, определенная статистическим анализом РЭМснимков, свидетельствует о содержании наночастиц около 40 об. % (рис. 5, *a*). Однако, по данным лазерной дифракции, в жидкости содержание наночастиц составляет 17 %. Это связано с объединением частиц в достаточно прочные агломераты, не разрушающиеся при подготовке пробы в изопропиловом спирте.

Несмотря на агломерацию частиц осадка, аномального роста зерен боридов после проведения синтеза не наблюдали. Средний диаметр частиц смесей LaB_6 -Zr B_2 закономерно возрастает от 0,4-0,5 до 0,8-0,9 мкм с увеличением температуры синтеза от 1200 до 1600 °С. Морфологию частиц смесей, синтезированных при 1200 и 1350 °С, средствами РЭМ оценить достаточно сложно вследствие их малого размера. В смеси, синтезированной при 1600 °С, средний диаметр частиц лежит в пределах 0,8-0,9 мкм, что позволяет различить на снимке (рис. 5, б) частицы с выраженной огранкой, в том числе частицы LaB_6 кубической формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диапазоне температур изотермической выдержки 1200–1600 °С методом боротермического восстановления смеси гидроксидов La(OH)₃ и ZrO(OH)₂ в вакууме 10⁻² Па получены смеси боридов LaB₆–ZrB₂ в соотношении, близком к эвтектическому (~80 мас. % LaB₆). Получение гидроксидов проводили методом совместного обратного осаждения из водных растворов соответствующих нитратов гидроксидом аммония непосредственно в суспензии бора. Состав

Библиографический список

1. **Taran, A.** Thermionic emission of LaB_6-ZrB_2 quasi binary eutectic alloy with different ZrB_2 fibers orientation / *A. Taran, D. Voronovich, D. Oranskaya* [et al.] // Functional Materials. — 2013. — Vol. 20, Ne 4. — P. 485–488.

2. **Paderno, Y. B.** Thermionic properties of LaB₆- $(Ti_{0,6}Zr_{0,4})B_2$ material / Y. B. Paderno, A. A. Taran, D. A. Voronovich [et al.] // Functional Materials. — 2008. — Vol. 15, N $\$ 1. — P. 63. http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137229.

3. **Berger, M. H.** Local investigation of the emissive properties of LaB_6 -Zr B_2 eutectics / M. H. Berger,



Рис. 5. РЭМ-снимки высушенного осадка (*a*) и синтезированной при 1600 °С смеси LaB₆–ZrB₂ (б)

смесей LaB₆-ZrB₂ представлен основными фазами LaB₆ и ZrB₂, в смесях, синтезированных при 1200 и 1350 °С, присутствуют примеси ZrO₂ и LaBO₃. Средний диаметр частиц смесей LaB₆-ZrB₂ закономерно возрастает от 0,4-0,5 мкм до 0,8-0,9 мкм с увеличением температуры синтеза от 1200 до 1600 °С.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 18-33-20221 мол а вед.

T. C. Back, P. Soukiassian [et al.] // Journal of Materials Science. — 2017. — Vol. 52, № 10. — P. 5537–5543. https:// link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-0816-0.

4. **Storms, E. K.** Thermionic emission and vaporization behavior of the ternary systems of lanthanum hexaboride containing molybdenum boride, molybdenum diboride, zirconium diboride, gadolinium hexaboride, and neodymium hexaboride / *E. K. Storms* // J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 54, № 2. — P. 1076–1081. https://aip. scitation.org/doi/abs/10.1063/1.332114.

5. **Back T. C.** Work function characterization of directionally solidified LaB₆–VB₂ eutectic / *T. C. Back, A. K. Schmid, S. B. Fairchild* [et al.] // Ultramicroscopy. —

2017. — Vol. 183. — P. 67–71. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0304399116304156.

6. **Yang, X.** Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB_6-VB_2 eutectic composite / X. Yang, P. Wang, Z. Wang [et al.] // Mater. Des. — 2017. — Vol. 133. — P. 299–306. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127517307463.

7. **Hasan M. M.** Low temperature synthesis of low thermionic work function $(La_xBa_{1-x})B_6 / M. M.$ Hasan, D. Cuskelly, H. Sugo [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 636. — P. 67–72. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815005344.

8. *Voronovich, D. A.* Thermionic properties of lutetium borides single crystals / *D. A. Voronovich, A. A. Taran, N. Y. Shitsevalova* [et al.] // Functional Materials. — 2014. — Vol. 3. — P. 266–273. http://dspace.nbuv.gov.ua/ handle/123456789/120444.

9. **Deng, H.** Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of LaB₆-ZrB₂ directionally solidified eutectics / *H. Deng, E. C. Dickey, Y. Paderno* [et al.] // Journal of Materials Science. — 2004. — Vol. 39, № 19. — P. 5987–5994. https://link.springer. com/article/10.1023/B:JMSC.0000041695.40772.56.

10. **Bogomol, I.** High-temperature strength of directionally reinforced LaB₆-TiB₂ composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, O. Vasylkiv* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 505, № 1. — P. 130–134. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0925838810011199.

11. **Volkova**, **H**. The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB₆–ZrB₂ eutectic composite with monocrystalline matrix / H. Volkova, V. Filipov, Y. Podrezov // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, N_{0} 14. — P. 3399–3405. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0955221914001678.

12. **Bogomol, I.** The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆– ZrB₂ composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, Y. Nesterenko* [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, № 20. — P. 6123–6129. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0925838811006335.

13. **Paderno, Y. B.** A new class of «in-situ» fiber reinforced boride composite ceramic materials / *Y. B. Paderno //* Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites. — Springer Netherlands, 1998. — P. 353–369. https://link.springer.com/chapt er/10.1007/978-94-007-0868-6_23.

14. *Min, G. H.* Mechanical properties of LaB₆–ZrB₂ composites / *G. H. Min, R. Gao, H. S. Yu //* Key Engineering Materials. — Trans Tech Publications. — 2005. — Vol. 297. — P. 1630–1638. https://www.scientific.net/KEM.297-300.1630.

15. *Xiao, L.* Origins of high visible light transparency and solar heat-shielding performance in LaB₆ / *L. Xiao, Y. Su, X. Zhou* [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 101, $N_{\rm P}$ 4. — P. 041913. https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4733386.

16. **Yoshio**, **S.** Optical properties of group-3 metal hexaboride nanoparticles by first-principles calculations / *S. Yoshio*, *K. Maki*, *K. Adachi* // J. Chem. Phys. — 2016. — Vol. 144, № 23. — P. 234702. https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4953849.

17. *Mattox, T. M.* Moving the plasmon of LaB₆ from IR to near-IR via eu-doping / *T. Mattox, D. Coffman, I. Roh* [et al.] // Materials. — 2018. — Vol. 11, № 2. — P. 226. https:// www.mdpi.com/1996-1944/11/2/226.

18. **Qi**, **X**. Experimental and theoretical investigation on tunable optical property of nanocrystalline Cadoped CeB₆ / X. Qi, L. Bao, L. Chao [et al.] // Physica B: Condensed Matter. -2018. - Vol. 530. - P. 312–316. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0921452617309882.

19. **Sani, E.** Lanthanum hexaboride for solar energy applications / *E. Sani, L. Mercatelli, M. Meucci* [et al.] // Scientific Reports. — 2017. — Vol. 7, № 1. — P. 718. https:// www.nature.com/articles/s41598-017-00749-w.

20. *Monteverde, F.* Effects of LaB₆ addition on arcjet convectively heated SiC-containing ZrB_2 -based ultra-high temperature ceramics in high enthalpy supersonic airflows / *F. Monteverde, D. Alfano, R. Savino* // Corrosion Science. — 2013. — Vol. 75. — C. 443–453. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0010938X13002722.

21. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the LaB₆–ZrB₂ system / S. S. Ordan'yan, Y. B. Paderno, I. K. Khoroshilova [et al.] // Powder Metall. Metal Ceram. — 1983. — Vol. 22, № 11. — P. 946–948. https://link.springer.com/article/10.1007 %2FBF00805556?LI=true.

22. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the LaB₆-HfB₂ system / S. S. Ordan'yan, Y. B. Paderno, I. K. Khoroshilova [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1984. — Vol. 23, № 2. — P. 157–159. https://link.springer.com/ article/10.1007/BF00792275.

23. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the LaB₆-CrB₂ system / S. S. Ordan'yan, Y. B. Paderno, E. E. Nikolaeva [et al.] // Powder Metall. Metal Ceram. — 1984. — Vol. 23, № 5. — C. 387–389. https://link.springer.com/article/10.1007%2 FBF00796605?LI=true.

24. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the GdB₆-TiB₂ system / S. S. Ordan'yan, E. E. Nikolaeva // Powder Metall. Metal Ceram. — 1987. — Vol. 26, № 1. — P. 51–53. https://link. springer.com/article/10.1007%2FBF00794265?LI=true.

25. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системах GdB₆-M^vB₂ / С. С. Орданьян, И. К. Хорошилова, Е. Е. Николаева // Неорганические материалы. — 1990. — Т. 26, № 8. — С. 1635-1637.

26. Loboda P. I. Phase relations in the LaB₆-MoB₂ system / P. I. Loboda, G. P. Kisla, I. I. Bogomol [et al.] // Inorg. Mater. -2009. -Vol. 45, N $_{2}$ 3. -P. 246-249. https://link. springer.com/article/10.1134/S0020168509030042.

27. **Kysla**, **G**. Ceramic materials of the quasi-binary LaB_6-MoB_2 system / *G*. *Kysla*, *P*. *Loboda* // Processing and Application of Ceramics. — 2007. — Vol. 1, Ne 1/2. — P. 19–22. http://www.tf.uns.ac.rs/publikacije/PAC/pdf/04%20PAC%2001.pdf.

28. **Kysla, G. P.** Structure of the eutectic in the LaB₆– ScB₂ system / G. P. Kysla, P. I. Loboda, L. Geshmati // Powder Metall. Metal Ceram. — 2014. — Vol. 53, № 7/8. — P. 479–484. https://link.springer.com/article/10.1007/ s11106-014-9640-0.

29. Лобода, П. І. Евтектичні сплави систем LaB₆-Me₂B₅ / П. І. Лобода, Г. П. Кисла, М. О. Сисоєє [и др.] // Металознавство та обробка металів. — 2010. — № 3. — С. 29. http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/ cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DB

42

N=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_ name=PDF/MOM_2010_3_9.pdf.

30. **Ordan'yan, S. S.** Phase relations in the LaB₆–W₂B₅ system / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, S. V. Vikhman // Inorg. Mater. — 2009. — Vol. 45, № 7. — P. 754–757. https:// link.springer.com/article/10.1134/S0020168509070097.

31. **Gao**, **R**. Fabrication and oxidation behavior of LaB_6-ZrB_2 composites / *R*. *Gao*, *G*. *Min*, *H*. *Yu* [et al.] // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, No 1. — P. 15–19. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884204002895.

32. **Chen, C. M.** Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of boride in situ composites / *C. M. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou* [et al.] // Comp. Sci. Technol. — 2001. — Vol. 61, № 7. — P. 971–975. https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0266353800001871.

33. **Wang, X.** Spark plasma sintering of $LaB_6-(Ti,Zr)B_2$ composites / X. Wang, J. X. Zhang, X. Y. Yang [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2017. — Vol. 116, Ne 3. — P. 132–137. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1 080/17436753.2016.1264139.

34. **Yang, X.** Spark plasma sintering of SiC-LaB₆ composite / X. Yang, X. Wang, P. Wang [et al.] // J. Alloys Compd. — 2017. — Vol. 704. — P. 329-335. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817304498.

35. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov [et al.] // Advances in Science and Technology. — 2014. — Vol. 89. — P. 47–56. https://www.scientific.net/AST.89.47.

36. **Орданьян, С. С.** Рост зерен при свободном спекании керамик на основе тугоплавких боридов LaB₆, TiB₂ и W₂B₅ / *С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 3. — С. 24-31. https://www.researchgate.net/ profile/Dmitriy_Nesmelov/publication/323686165_ Rost_zeren_pri_svobodnom_spekanii_keramik_na_ osnove_tugoplavkih_boridov_LaB6_TiB2_i_W2B5/ links/5aa441e3aca272d448b8ebb4/Rost-zeren-prisvobodnom-spekanii-keramik-na-osnove-tugoplavkihboridov-LaB6-TiB2-i-W2B5.pdf.

37. *Chen, C. M.* Characterization of LaB₆–ZrB₂ eutectic composite grown by the floating zone method / *C. M. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou //* J. Crys. Growth. — 1998. — Vol. 191, № 4. — P. 873–878. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0022024898003583.

38. **Chen, W. T.** Directionally solidified boride and carbide eutectic ceramics / W. T. Chen, R. M. White, T. Goto [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 99, № 6. — P. 1837–1851. https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.14287.

39. **Paderno, Y. B.** Directionally crystallized ceramicfiber-reinforced boride composites / Y. B. Paderno, V. N. Paderno, V. B. Filippov // Refract. Ind.

Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 373-378. https:// link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A10113342308 20?LI=true.

40. **Bogomol, I.** Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications / *I. Bogomol, P. Loboda* // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. — 2013. — P. 303. https://www. igi-global.com/chapter/directionally-solidified-ceramiceutectics-for-high-temperature-applications/80036.

41. **Deng, H.** Interface crystallography and structure in LaB₆–ZrB₂ directionally solidified eutectics / *H. Deng, E. C. Dickey, Y. Paderno //* J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 8. — P. 2603–2609. https://ceramics.onlinelibrary. wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2007.01812.x.

42. **Ordan'yan, S. S.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111. https://link.springer.com/article/10.1007/ s11148-012-9473-7.

Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием боросодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.

43. **Thangadurai**, **P**. Phase stabilization and structural studies of nanocrystalline La₂O₃–ZrO₂ / *P*. *Thangadurai*, *A. C. Bose, S. Ramasamy* // Journal of Materials Science. — 2005. — Vol. 40, № 15. — C. 3963–3968. https://link. springer.com/article/10.1007/s10853-005-2831-9.

44. **Gonell, F.** One step microwave-assisted synthesis of nanocrystalline WO_x-ZrO₂ acid catalysts / *F. Gonell, D. Portehault, B. Julián-López* [et al.] // Catalysis Science & Technology. — 2016. — Vol. 6, №. 23. — P. 8257–8267. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cy/ c6cy01082b/unauth#!divAbstract.

45. *Aghaeenejad, N.* Fabrication and nano structural study on La₂O₃-Co₃O₄-ZrO₂ composite / *N. Aghaeenejad, A. Bahari, M. Riazian* [et al.] // International Journal of Nano Dimension. — 2015. — Vol. 6. — P. 39–44. https:// web.a.ebscohost.com/abstract?direct=true&profile=eho st&scope=site&authtype=crawler&jrnl=20088868&AN =96018643&h=vuYdBscXlIfA5G0ODlXKTTXpQQGTuxG 0Spsg9IYiBQD0KRcq%2bLSErhT%2bVa5yfxty9cnOCV1 mITC358T6C0R6DA%3d%3d&crl=c&resultNs=AdminW ebAuth&resultLocal=ErrCrlNotAuth&crlhashurl=login. aspx%3fdirect%3dtrue%26profile%3dehost%26scope% 3dsite%26authtype%3dcrawler%26jrnl%3d20088868%2 6AN%3d96018643. ■

Получено 09.04.19 © Д. Д. Несмелов, О. А. Кожевников, С. В. Вихман, Е. С. Новоселов, И. В. Шаталкина, 2019 г. К. т. н. **Л. О. Роот**¹, д. ф.-м. н. **А. П. Ильин**¹, **Т. В. Коновчук**² (🖂)

 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия
AO «НИИПП», г. Томск, Россия

УДК 666.762.93

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА TiN, ZrN И HfN ПРИ СЖИГАНИИ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ TiO₂, ZrO₂ И HfO₂

Технология синтеза нитридов титана, циркония и гафния связана со сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия (HПAl) с соответствующими диоксидами, что противоречит термодинамическим расчетам: нитриды в присутствии кислорода должны доокисляться и переходить в оксиды. Синтез нитридов в воздухе является новым направлением в технологии тугоплавких нитридов. В предлагаемой технологии используется азот воздуха, синтез происходит при атмосферном давлении при свободном доступе воздуха. Не требуется сложного оборудования и минимальны энергозатраты: после инициирования синтез протекает самопроизвольно (экзоэффект). При горении в воздухе смесей НПАl с диоксидами происходит их восстановление до металлов: титана, циркония и гафния или до субоксидов и последующее азотирование протекает в условиях пониженной химической активности кислорода.

Ключевые слова: синтез сжиганием, нанопорошок алюминия (НПАІ), нитриды металлов, горение в воздухе, непирофорность, азот воздуха, механизм синтеза, триплетный кислород, синглетный кислород.

введение

рогресс переработки минерального сырья связан в первую очередь с получением перспективных материалов путем их глубокой переработки [1]. Первичная переработка минерального сырья связана с получением оксидов TiO₂, ZrO₂, HfO₂ [2]. В настоящей работе предложено использовать оксиды для получения нитридсодержащих керамических материалов элементов IV группы побочной подгруппы Периодической системы элементов. Нитриды титана, циркония и гафния являются тугоплавкими (>2500 °C) и по твердости близки к сверхтвердым материалам (24 ГПа) [3]. Вместе с этим нитриды перспективны для микроэлектроники как материалы с высокой электропроводностью. Обычно для получения нитридов используют реакторы, выдерживающие давление сотни атмосфер (самораспространяющийся высокотемпературный синтез — СВС) [4] с особо чистым азотом без примесей кислорода и воды. Другим направлением промышленного производства является карботермический синтез нитридов [5]. Например, для синтеза нитрида алюминия y-Al₂O₃

> ⊠ T. B. Коновчук E-mail: konovchuk2008@mail.ru

смешивают с графитом, нагревают до 1700 °С и над смесью пропускают поток чистого азота. Процесс осуществляется стадийно: на первой стадии выход нитрида алюминия достигает 30-40 %. Образующиеся спеки подвергаются механическому помолу в шаровых мельницах и повторно азотируются. Таким образом, процесс повторяется до достижения выхода нитрида 95-98 %. К настоящему времени сжиганием нанопорошка алюминия (HПAl) в магнитном поле в воздухе достигнут выход нитрида алюминия 86 % [6]. Уже первые эксперименты по синтезу тугоплавких нитридов сжиганием HПAl с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе позволили получить кристаллические фазы нитридов в качестве основных конечных продуктов [7]. В то же время выход нитридов оказался не столь значительным [8].

Цель настоящей работы — теоретическое и экспериментальное обоснование новой технологии получения тугоплавких нитридов титана, циркония и гафния сжиганием в воздухе смесей НПАl с соответствующими диоксидами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза нитридов использовали HПAl, полученный в условиях электрического взрыва тонких проводников алюминия (0,3 мм) в среде аргона [9]. Полученный HПAl обычно пирофорен, поэтому его пассивировали малыми добавками воздуха. Порошки диоксидов титана, циркония и гафния представляли собой реактивы квалификации ч. д. а. Сухие порошки НПАІ и диоксидов смешивали растиранием смеси на кальке. Для лучшего перемешивания и равномерного распределения компонентов по объему образца, разрушения агломератов смеси многократно просеивали через сито с размером ячейки 63 мкм. Синтез сжиганием проводили на воздухе в условиях теплового взрыва при естественной циркуляции воздуха. Горение инициировали локальным нагревом нихромовой спирали, через которую пропускали импульс электрического тока.

Микроструктуру НПАІ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы JEOL, Япония. Исходный НПАІ и его смеси с диоксидами были проверены на пирофорность: определена температура начала окисления в воздухе при нагревании [10]. Для этого использовали данные дифференциального термического анализа (ДТА) на термоанализаторе SDT Q600, США (рис. 1).

Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере воздуха в интервале 20–1250 °С. Реакционную способность нанопорошков оценивали по следующим параметрам химической активности [11]: температуре начала окисления ($T_{\rm H.o.}$, °С), максимальной скорости окисления металла (максимальной скорости окисления металла (максимальному росту массы образца $V_{\rm os}$, мас. %/мин), степени окисленности (отношению массы окисленного металла к массе исходного металла в образце α , %) и тепловому эффекту (ΔH , Дж/г) [11, 12]. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава исходных порошков и продуктов их окисления проводили с применением дифрактометра «Дифрей-401» (Fe K_{α} -излучение). Для идентификации кристал-



Рис. 1. Термограмма нанопорошка алюминия (скорость нагрева 10 град/мин, атмосфера — воздух)

лических фаз, входящих в состав нанопорошков и продуктов их сгорания, использовали картотеку JCPDS ICDD. Обозначения образцов и массы порошков смесей НПАІ и диоксидов металлов (*MeO*₂) представлены в табл. 1. Смеси НПАІ и диоксидов изготавливали с постоянной массой *MeO*₂, равной 3,2 г, в то время как масса НПАІ в смесях постоянно возрастала. Масса смесей увеличивалась от 3,6 до 9,6 г для каждого типа смеси (см. табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки полученных смесей на непирофорность их нагревали в воздухе со скоростью 10 град/мин в тигле термоанализатора. Результаты обработки термограмм смесей НПАl с TiO₂ приведены в табл. 2. Температура начала окисления нанопорошка и его смесей превышала 400 °C, т. е. образцы непирофорны. С ростом со-

Таблица 1. Соотношение компонентов в смесях НПАІ и диоксидов*

067222077	Macca H∏Al	Содержание НПАl в	Соотношение, молярная доля				
Образец	в образце, г	образце, мас. %	$H\Pi Al : TiO_2$	$H\Pi Al : ZrO_2$	$H\Pi Al : HfO_2$		
Me-1	0,4	11,1	0,25 : 0,75	0,40 : 0,60	0,50 : 0,50		
Me-2	0,8	20,0	0,40:0,60	0,50:0,50	0,60 : 0,40		
Me-3	1,6	33,3	0,60:0,40	0,70:0,30	0,75:0,25		
Me-4	2,4	42,9	0,70:0,30	0,80:0,20	0,80 : 0,20		
Me-5	3,2	50,0	0,75:0,25	0,80:0,20	0,85:0,25		
Me-6	4,0	55,6	0,80 : 0,20	0,85:0,15	0,90 : 0,10		
Me-7	6,4	66,7	0,90:0,10	0,90:0,10	0,95 : 0,05		
* Масса пороц	ка <i>Ме</i> О₂ в образце З.	2 г (<i>Me</i> — Ті, Zr или Hf).				

Таблица 2. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с ТіО₂

	•			
Номер образца	Т _{н.о} , °С	α, %	V _{max} , мас. %/с	<i>∆Н,</i> Дж/г
1 Ti	535	59,5	0,06	9020
2 Ti	500	60,9	0,12	9030
3 Ti	455	64,7	0,17	8920
4 Ti	463	64,8	0,19	9360
5 Ti	460	64,8	0,25	8890
6 Ti	413	63,6	0,29	8885
7 Ti	460	53,4	0,85	6940

держания порошка ${\rm TiO_2}$ наблюдалось снижение температуры начала окисления ($T_{\rm H.O}$) смесей от 535 до 460 °C (см. табл. 2). При этом с ростом содержания добавки порошка ${\rm TiO_2}$ происходило увеличение степени окисленности от 59,5 до 63,6 и максимальной скорости окисления смесей от 0,063 до 0,850 мас. %/с. При анализе полученных данных было установлено также закономерное уменьшение удельного теплового эффекта смесей от 9016 до 6937 Дж/г. У смесей НПАІ с ZrO_2 также снижалась $T_{\rm H,O}$ смесей от 535 до 440 °C с увеличением содержания ZrO_2 (табл. 3). Значения удельного теплового эффекта смесей увеличивались от 8045 до 9001 Дж/г по мере роста содержания добавки ZrO_2 в смесях. В таких же условиях наблюдалось увеличение степени окисленности смесей от 51,62 до 59,45 % и максимальной скорости окисления смесей от 0,08 до 0,34 мас. %/с (примерно в 4 раза).

Согласно ДТА смесей НПАІ с HfO_2 были также рассчитаны параметры химической активности (табл. 4). Количественный рост массы добавки HfO_2 (см. табл. 1) в смесях данного порошка с HIIAI практически не влиял на $T_{\rm H.0}$ (см. табл. 4); исключение составляли только образцы 5Hf и 6Hf, у которых температура начала окисления незначительно снижалась и повышалась в обоих случаях на 6 °C. Максимальная скорость окисления и степень окисленности смесей возрастали при увеличении в исследуемых смесях содержания HfO_2 от 0,01 до 0,03 мас. %/с и от 53,06 до 57,27 % соответственно. Удельный тепловой эффект для смесей также уменьшался от 23279 до 12816 Дж/г. При этом α и ΔH были

Таблица 3. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с ZrO₂

Номер образца	<i>Т</i> _{н.о} , °С	α, %	V _{max} , мас. %/с	ΔΗ, Дж/г
1 Zr	545	51,6	0,08	8045
2 Zr	455	59,2	0,08	8515
3 Zr	455	59,7	0,16	9710
4 Zr	413	60,8	0,25	9140
5 Zr	455	61,9	0,26	9360
6 Zr	413	61,7	0,25	8570
7 Zr	440	59 <i>,</i> 35	0,34	9010

пересчитаны на массу НПАl, содержащуюся в смесях.

Процессы горения смесей НПАl с диоксидами в атмосфере воздуха исследовали в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными. После инициирования в одной точке по поверхности образца распространялись тепловые волны, перекрывавшие друг друга [13, 14]. При этом температура не превышала 900 °С (первая стадия, «красное свечение»). Затем из центра образца возникало яркое белое свечение, которое постепенно охватывало весь образец (стадия 2). Во время протекания стадии 2 температура образца достигала 2400 °С, после чего происходило медленное его остывание.

Для исследования на электронном микроскопе от исходного спеченного образца отделяли определенный фрагмент размером около 1 мм³ (рис. 2). Характерной особенностью продуктов сгорания смесей НПАl с TiO₂ с содержанием НПАl 50 мас. % в исходной смеси (см. рис. 2, *a*) являлось формирование нитевидных кристаллов нитрида алюминия длиной до 20-30 и толщиной 0,1-0,3 мкм. Продукты сгорания

Таблица 4. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с HfO₂

Номер образца	Т _{н.о} , °С	α, %	V _{max} , мас. %/с	ΔΗ, Дж/г
1 Hf	574	53,1	0,01	23280
2 Hf	575	64,8	0,01	13675
3 Hf	573	45,4	0,01	12135
4 Hf	577	58,3	0,02	11030
5 Hf	568	67,3	0,02	11720
6 Hf	580	55,7	0,03	10860
7 Hf	575	57,3	0,03	12820





Рис. 2. Микрофотографии конечных продуктов сгорания НПАl с диоксидами: $a - HПAl:TiO_2 = 50:50; \delta - HПAl:ZrO_2 = 20:80; <math>e - H\PiAl:HfO_2 = 55:45$

смесей HПAl с ZrO₂ при содержании HПAl до 20,0 мас. % в смесях представляли собой крупные спеченные агломераты с высокой пористостью (см. рис. 2, б). В продуктах сгорания смесей HПAl с HfO₂ при содержании HПА1 55,6 мас. % в смесях наряду с нитевидными кристаллами появлялись крупные частицы (10-15 мкм) с признаками начала кристаллизации (см. рис. 2, в).

При увеличении содержания НПАІ в смеси с TiO₂ происходило повышение содержания TiN в продуктах сгорания (рис. 3, *a*), достигая максимума 43 % при 45 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ (>60 мас. %) выход TiN уменьшался.

ZrN был обнаружен в продуктах сгорания образцов с содержанием HПAl 20 мас. % и более. Количество ZrN достигало максимального значения (67 %) при 30





мас. % НПАІ (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение количества введенного в исходную смесь НПАІ практически не влияло на содержание ZrN.

По данным ренгенофазового анализа (РФА), при содержании НПАІ в диапазоне 10-55 мас. % в смеси с HfO₂ выход HfN в продуктах сгорания оставался неизменным (рис. 3, *в*), достигая максимума 11 % уже при 60 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ выход HfN уменьшался. В результате обработки данных РФА в продуктах сгорания образцов смесей НПАІ с *MeO*₂ были обнаружены следующие соединения: *Me*N, AlN, Al₂O₃ и остаточные НПАІ и *MeO*₂ (см. рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изготовлены смеси HПAl с диоксидами титана, циркония и гафния; для них были определены параметры химической активности при нагревании в воздухе. Согласно термограммам смеси были непирофорны и устойчивы до 400 °C. При увеличении содержания HПAl тепловой эффект сгорания возрастал, как и максимальная скорость окисления. Эти данные позволяют сделать заключение о параметрах синтеза сжиганием смесей НПАІ с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе, т. е. в присутствии кислорода.

При сгорании в воздухе смесей HПAl с диоксидами металлов (масса смесей 3,6-9,6 г) согласно РФА образовывались нитриды титана, циркония и гафния, выход которых зависел от соотношения компонентов в исходной смеси. Для смеси с диоксидом титана нитрид титана являлся основной кристаллической фазой при содержании НПАІ 35-55 мас. %. Максимальный выход нитрида циркония соответствовал другому соотношению компонентов: содержанию в смесях HПAl от 20 до 60 мас. %. Нитрид гафния был также синтезирован при горении смесей НПАІ с его диоксидом. При этом максимальный выход наблюдался при содержании НПАІ в смеси от 10 до 55 мас. %. Относительный выход нитридов титана, циркония и гафния составил 43. 67 и 11 отн. % соответственно. Во всех образцах присутствовал нитрид алюминия.

С точки зрения термодинамики окисление металлов в воздухе, т. е. в присутствии кислорода, разрешено только с образованием оксидов ($\Delta G_0 < 0$) [15]. Нитриды, согласно расчетам [16], могут образовываться, но только в качестве промежуточных продуктов. Механизм синтеза нитридов титана, циркония, гафния и других металлов в случае применения смесей НПАІ и соответствующих оксидов сложнее [17], чем при горении НПАІ в воздухе: на первой стадии теплового взрыва алюминий восстанавливает титан (IV) до валентности (II) или (0) [18] и уже восстановленный титан (субоксид) взаимодействует с азотом воздуха. В это время активный триплетный кислород при действии излучения горящей смеси переходит в синглетный неак-

Библиографический список

1. *Хабас, Т. А.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / *Т. А. Хабас, А. Г. Мельников, А. П. Ильин //* Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 14–19.

2. *Самсонов, Г. В.* Физико-химические свойства оксидов / *Г. В. Самсонов* [и др.]. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.

3. *Самсонов, Г. В.* Нитриды / *Г. В. Самсонов.* — Киев : Наукова думка, 1978. — 356 с.

4. **Мержанов, А. Г.** Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / А. Г. Мержанов ; под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М. : Химия, 1983. — С. 6.

5. *Zheng, Jie.* Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters / *Jie Zheng, Bertil Forslund //* J. Eur. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 1087–1100.

6. **Ильин, А. П.** Кристаллические продукты сгорания в воздухе нанопорошка алюминия при действии магнитного поля / *А. П. Ильин, А. В. Мостовщиков* // Изв. Томского политехн. ун-та. Физика. — 2013. — Т. 232, № 2. — С. 101–104.

7. **DeSenta, Jonathan T.** Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion / Jonathan T. DeSenta, Kenneth K. Kuo // J. Propul. Power. — 1999. — Vol. 15, № 6. — P. 794–800.

8. *Lin, Liangliang.* An atmospheric pressure microplasma process for continuous synthesis of titanium nitride nanoparticles / *Liangliang Lin, S. A. Starostin, Qi Wanga* [et al.] // Chem. Eng. J. — 2017. — № 321.— P. 447–457.

9. **Тихонов, Д. В.** Электрический взрыв проводников / Д. В. Тихонов, О. Б. Назаренко, А. П. Ильин. — LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.

10. **Похил, П. Ф.** Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов [и др.]. — М. : Наука, 1972. — 294 с.

11. *Ilyin, A. P.* About activity of aluminium nanopowders / *A. P. Ilyin, A. A. Gromov, G. V. Yablunovskiy* // Combustion, Explosion and Shock Waves. — 2001. — Vol. 37, № 4. — P. 58–62.

12. **Уэндландт, У.** Термические методы анализа / У. Уэндландт ; пер. с англ. ; под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М. : Мир, 1987. — 526 с.

13. **Ильин, А. П.** Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А. П. Ильин, Л. Т. тивный кислород [19, 20], а реакционная способность азота повышается и соответствует температуре в зоне реакции (2200–2400 °C) [21, 22]. Аналогичны процессы и при синтезе нитридов циркония и гафния.

Таким образом, синтезом при сжигании в воздухе были получены тугоплавкие нитриды, содержащие нитриды титана, циркония и гафния, которые могут использоваться в качестве прекурсоров и компонентов для изготовления нитридсодержащих керамических изделий [6].

* * *

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект № 11.1928.2017/4.6, грант РФФИ № 19-03-00160 а2019.

Проскуровская // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32-35.

14. **Ильин, А. П.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А. П. Ильин, А. А. Громов. — Томск : Изд-во Томского ун-та, 2002. — 154 с.

15. **Громов, А. А.** Горение нанопорошков металлов / *А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин* [и др.]. — Томск : Дельтаплан, 2008. — 382 с.

16. **Боборыкин, М. В.** О влиянии азота на горение алюминия / М. В. Боборыкин, В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов [и др.] // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 3. — С. 22-29.

17. *Amel'kovich, Yu. A.* Synthesis of titanium and zirconium nitrides by burning mixtures of their oxides with aluminum nanopowder in air / Yu. A. Amel'kovich, A. P. Astankova, L. O. Tolbanova, A. P. Il'in // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 425–428.

Амелькович, Ю. А. Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия / Ю. А. Амелькович, А. П. Астанкова, Л. О. Толбанова, А. П. Ильин // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 64–67.

18. **Гармата, В. А.** Титан / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. — 559 с.

19. Адаменков, А. А. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком / А. А. Адаменков, Б. А. Выскубенко, С. П. Ильин [и др.] // Квантовая электроника. — 2002. — Т. 32, № 6. — С. 490–494.

20. Schwelter, C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schwelter, R. Schmidt // Chemical Review. -2003. - Vol. 103, No 5. - P. 1685–1758.

21. **Ильин, А. П.** Дифракционные исследования процесса горения нанопорошка алюминия / А. П. Ильин, Н. А. Тимченко, А. В. Мостовщиков [и др.] // Изв. вузов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 11 (тематический выпуск). — С. 389–393.

22. **Ильин, А. П.** Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2012. — Т. 321, № 3. — С. 6-11. ■

Получено 20.02.19 © Л. О. Роот, А. П. Ильин, Т. В. Коновчук, 2019 г.

Д. т. н. **В. И. Ванчурин**¹, к. т. н. **А. В. Федотов**², д. х. н. **А. В. Беляков**¹ (🖂), к. т. н. **А. Ю. Петров**³

- ¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия
- ² Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия
- ³ ФГБОУ ВО «Финансовый университет при Правительстве РФ», Москва, Россия

УДК 666.3:549.632]:544.478

ТЕХНОЛОГИЯ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследовано влияние состава шихты и условий технологии на синтез кордиеритовой керамики из российских сырьевых материалов. Исследованы структура, пористость, плотность и основные термомеханические свойства кордиеритовой керамики с привлечением рентгенофазового и петрографического анализов. В промышленных условиях получен материал, содержащий 85–87 мас. % кордиерита, удовлетворяющий требованиям изготовления крупноформатных деталей для катализаторов.

Ключевые слова: кордиеритовая керамика, каталитические элементы, проницаемые поры, макропористая структура, ТКЛР.

введение

Кордиеритовую керамику используют не толь-ко для изготовления огнеупорных материалов, применяемых как элементы дугогасительных камер высоковольтных выключателей, изоляторов, термостойкой посуды, но и в технологии монолитных или крупноформатных носителей, катализаторов, сорбентов очистки сточных вод, фильтрующих элементов и распределительных насадок [1-5]. Независимо от направления их использования в промышленной каталитической химии эффективная эксплуатация таких керамических структур определяется рядом требований. Важнейшим из них является низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), гарантирующий малые изменения геометрии эксплуатируемых изделий при их нагревании и охлаждении. При высоком значении ТКЛР во время пуска агрегатов, их разогрева и выхода на режим керамические структуры испытывают деформации, что может обусловить возникновение в материале термомеханических напряжений, способных приводить к появлению трещин и даже к разрушению изделия. В результате каталитические элементы на их основе перестают выполнять свои прямые функции. Керамика с

> ⊠ A. B. Беляков E-mail: av_bel@bk.ru

низким ТКЛР чаще всего состоит из кристаллов с высокой анизотропией этого свойства. Из-за этого при охлаждении после обжига в керамике между кристаллами возникают напряжения вплоть до микротрещин. Это приводит к низкой прочности таких материалов при комнатной температуре, но она заметно возрастает при нагревании из-за залечивания напряженных областей. При уменьшении размера кристаллов прочность при комнатной температуре несколько возрастает, однако возрастает и ТКЛР.

В керамике на основе кордиерита ТКЛР определяется содержанием кордиерита. Присутствие в керамике других фаз может повышать ее прочность, но одновременно увеличивает ТКЛР. Как показывают промышленные испытания, при содержании в сотовых структурах кордиерита в пределах (77±3) %* они вполне удовлетворяют требованиям применения в качестве катализаторов [2, 3, 6]. Другим важным свойством керамических структур, применяемых для носителей катализаторов, является наличие развитой системы открытых пор, способной принять и закрепить подложку из материала с высокой удельной поверхностью для последующего нанесения на нее активного компонента. Большое значение имеет также химическая инертность керамического материала во многих реакционных средах — свойство, которым, как известно, обладает кордиеритовая керамика.

^{*} Здесь и далее вместо мас. % используется %.

В литературе известны составы для получения кордиерита на основе оксидов или солей. взятых в стехиометрическом соотношении, или природных компонентов, в том числе включающих добавку порошка металлического алюминия [7, 8]. Несмотря на высокое содержание кордиерита недостатками известных составов на основе чистых компонентов являются низкая прочность получаемых изделий при комнатной температуре, узкий интервал спекшегося состояния, достаточно высокая стоимость сырьевых материалов. Кроме того, необходим разумный подход к выбору и достижению максимально обоснованного содержания кордиерита. Как было отмечено выше, для ряда применений крупноформатных изделий в каталитической химии достаточно иметь содержание кордиерита около 80 %. Превышение этого уровня сопряжено со значительными технологическими трудностями и нецелесообразно, поскольку улучшение показателей кордиеритовой керамики при этом очень незначительно.

В промышленности кордиерит обычно получают обжигом шихты, состоящей из талька, каолина, глинозема, полевого шпата, Несмотря на значительное число появившихся в последнее время патентов и научных статей в России сегодня не существует отлаженной промышленной технологии кордиеритовой керамики. Единственное производство, обеспечивавшее потребности промышленности еще в советское время и ориентированное на местное сырье, это Бендеровский керамический завод (Республика Молдова), который остался за пределами РФ. Качество кордиерита, производимого на этом предприятии, не соответствует мировым стандартам: максимальное содержание кордиерита в керамике едва достигало 50 %.

В настоящее время ряд российских керамических заводов самостоятельно решают проблему получения кордиеритовой керамики для текущих нужд. При этом предприятия ориентируются на удобные для них источники сырья, пренебрегая по разным причинам. В результате этого качество кордиеритовой керамики остается неудовлетворительным, и многие потребители кордиеритовой продукции вынуждены ориентироваться на зарубежных поставщиков.

Цель настоящего исследования — разработка технологических основ производства кордиеритовой керамики из доступного отечественного сырья с достаточно высоким содержанием кордиерита для изготовления пористых крупноформатных керамических структур и каталитических элементов на их основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья для синтеза кордиеритовой керамики использовали исключительно россий-

ские материалы, производимые в промышленных масштабах (табл. 1). Это позволит рассчитывать в будущем на доступность и невысокую стоимость сырьевых материалов. Часть талька предварительно прокаливали при 1200 °С. Прокаленный и непрокаленный тальк дробили на щековой дробилке до размеров частиц не более 2 мм и в соотношении 3:1 вводили в исходную шихту. Смесь материалов подвергали сухому помолу в шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 5 %. Образцы формовали на одноосных прессах. Пля этого молотый порошок смешивали с 10.0 % временной технологической связки, в качестве которой использовали 14 %-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Для равномерного распределения связки массу 3 раза протирали через сито и 1 сут выдерживали в эксикаторе в герметичных условиях. Образцы прессовали под давлением 200 МПа и обжигали в силитовой печи КО-14 в течение 2 ч при 1300-1350 °С и при 1400 °С в промышленной проходной туннельной печи.

Химический состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе INCA Energy фирмы Oxford Instruments, установленном на растровом электронном микроскопе JSM-6x10 фирмы JEOL Ltd. Фазовый состав образцов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Си *К*_а-излучение, Ni-фильтр, в диапазоне $2\theta = 10 \div 60^\circ$). Частота вращения счетчика 2 град/мин, усиление 103/1. Содержание кордиерита в образцах определяли по условной площади пика d = 3,040 Å (20 = 29,40 град). Дополнительно к РФА для исследования фазового состава и кристаллографических особенностей использовали петрографический метод анализа, который выполняли иммерсионным методом на поляризационном микроскопе Полам Р-211. По данным обоих методов анализа построен калибровочный график (рис. 1), который использовали для определения содержания кордиерита в синтезированных образцах.

для изготовлени	я кордисрит	овой керамики
Материал	Нормативный	Результаты
материал	документ	испытаний
Каолин обогащен-	ТУ 5729-090-	Содержание Al ₂ O ₃ 36,6 %
ный месторождения	00284530-00	
Журавлиный Лог		
Глинозем Г-00	ГОСТ 30558-98	Содержание α-формы
		14 %
Кварцевый песок	ГОСТ 22551-77	Остаток на сите № 08
		0,5 %
Глинозем ГК-2	ГОСТ 30559–98	Содержание α-формы
		86 %
Тальк кусковой	ТУ 5727-001-	Содержание MgO 31 %
Онотского место-	10733471-2007	
рождения, 1-й сорт		
* Испытания прове;	цены в НИАП «I	Катализатор».

Таблица 1. Характеристика сырьевых материалов для изготовления кордиеритовой керамики

50



Рис. 1. Калибровочный график для определения содержания кордиерита в зависимости от условной площади максимального пика на рентгенограмме

Истинную плотность ($\rho_{\rm ист}$, г/см³) образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200*e* фирмы Quantachrome Instruments, кажущуюся плотность ($\rho_{\rm каж}$, г/см³) — методом гидростатического взвешивания. Общую пористость (Π , %) вычисляли по формуле Π = = [(1 - $\rho_{\rm каж}$)/ $\rho_{\rm ист}$]·100. Для определения предела прочности при сжатии использовали разрывную машину FM-250. Дилатометрические измерения выполняли на дифференциальном дилатометре ЕД-402 фирмы Netzsch. Скорость нагрева образцов 5 град/мин, скорость охлаждения 10 град/мин до 600 °C и 5-8 град/мин — при более низких температурах. Пористую структуру образцов измеряли методом ртутной порометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании природных компонентов чистый кордиерит получить невозможно, поскольку компоненты всегда содержат примеси щелочных и щелочноземельных элементов, а также железа, титана и др. В процессе обжига примеси изменяют химизм процесса. В материале кроме кордиерита образуются дополнительные фазы: клиноэнстатит, алюмомагнезиальная шпинель, муллит, корунд и стеклофаза. Составы шихт для изготовления кордиеритовой керамики приведены в табл. 2. По содержанию MgO, Al₂O₃ и SiO₂ они близки к стехиометрическому составу кордиерита, %: MgO 13,7, Al₂O₃ 34,9, SiO₂ 51,4. В шихте 3 вместо глинозема марки Г-00 использовали глинозем марки ГК-2, в шихте 1 часть каолина заменена на кварцевый песок. Предполагается, что частичное использование кварцевого песка позволит снизить содержание в шихте каолинита и сопровождающих его нежелательных примесей [9].

Рентгенограммы образцов, обожженных при 1300 °С в течение 2 ч, показаны на рис. 2; для сравнения представлена также рентгенограмма образца кордиеритовой керамики, изготовленной из сырья, применяемого на Бендеровском керамическом заводе (в дальнейшем образец *Б*, обожженный при 1400 °C). Несмотря на высокую температуру обжига содержание в нем кордиерита составляло около 50 %. По данным рентгенофлюоресцентного анализа, этот кордиерит содержит, %: Al₂O₃ 40,2, SiO₂ 46,0, MgO 7,4; остальное — примеси щелочных и шелочноземельных элементов, содержание которых составляет 4-6 %. Как видно, химический состав кордиерита в образце Б существенно отклоняется от стехиометрического, особенно по содержанию в нем MgO, за счет меньшего количества талька в исходной шихте, что и определяет невысокое содержание в образце Б кордиерита. Возможно, нестехиометричность состава кордиерита обусловлена необходимостью замены части талька на фарфор для улучшения прочности необожженных образцов и формуемости пластичным методом кордиеритовых заготовок сложной формы.

По данным РФА, образец Б содержал примеси муллита с d 3.39 Å (20 = 26.2 град). 2.21 Å $(2\theta = 40.7$ град), 1,694 Å $(2\theta = 54.1$ град), 1,60 Å (20 = 57,5 град) и, возможно, шпинели с *d* 2,438 Å (2θ = 36,8 град) и α-кварца с d 1,817 Å (2θ = = 50,2 град); α-Al₂O₃ отсутствовал. На присутствие α -кристобалита помимо рефлекса d = 2,49 Å (20 = 35,9 град) может указывать несоответствие по интенсивностям двух рефлексов, относящихся к кордиериту. Рефлекс d = 8,55 Å (2 $\theta = 10,34$ град) меньше по интенсивности, чем рефлекс d = 4,09 Å (2 $\theta = 21,7$ град), хотя по табличным данным должна была наблюдаться обратная картина. Это может быть связано также с особенностями ориентации кристаллов. Возможно, на пик d = 4,09 Å накладывается линия α -кристобалита с d = 4,04 Å при том же угле отражения.

Аналогичная картина по обоим рефлексам наблюдалась у образцов 1 и 3, обожженных при 1300 °С. Для образца 2 относительные интенсивности этих пиков соответствовали табличным данным, а содержание кордиерита в нем было больше, чем во всех образцах 1, 2, 3, и достигало 64 %. Видно, что образец 1 содержал примеси α -кристобалита с d 2,49 Å (2 θ = 35,9 град) и

• •							
	Содержание компонента или оксида,						
Компонент	%, в шихте						
	1 2		3				
Состав по сырьевым компонентам							
Каолин	19,8	47,1	47,1				
Глинозем:							
Γ-00	25,7	13,3	-				
ГК-2	-	_	13,3				
Тальк	40,7	39,6	39,6				
Кварцевый песок	13,8	_	-				
	Состав по о	ксидам					
Al_2O_3	34,7	33,4	33,4				
SiO ₂	46,2	46,2	46,2				
MgO	14,2	13,9	13,9				
Сумма*	95,1	93,5	93,5				
* Сумма не равна	100 % за счет	г примесей, во	сегда присут-				
ствующих в приро	дном сырье, и	потерь при пр	окаливании.				

Таблица 2. Составы I	шихт 1–3 дл	я синтеза	корди-
еритовой керамики			

 α -Al₂O₃ c d 2,09 Å (2 θ = 43,1 град), 2,56 Å (2 θ = 35,0 град и 1,60 Å (20 = 57,4 град), шпинели с d 1,43 Å (2θ = 65,0 град), 1,56 Å (2θ = 59,1 град), 2,03 Å (2θ = = 44,6 град) и 2,44 Å (20 = 36,7 град). В этом образце содержание шпинели больше, чем в других образцах. В разных концентрациях муллит присутствовал во всех образцах. Наибольшее его количество отмечено в образце 2; в образце 1 его содержание незначительно. В образце 2 идентифицированы также фазы α-Al₂O₃ и в незначительном количестве шпинель. Малое содержание кордиерита (59-60 %). дефицит муллита и высокая концентрация шпинели в образце 1 свидетельствовали о том, что его синтез прошел менее активно, чем у образцов других составов. Очевидно, это связано с заменой части каолина на кварцевый песок, который менее активен, чем вторичный кремнезем, образующийся при разложении каолина.

Наибольшее количество α-Al₂O₃ зафиксировано в образце 3. Это можно объяснить использованием в составе шихты менее активного глинозема марки ГК-2, который содержит больше α-формы Al₂O₃, чем глинозем марки Г-00, обогащенный γ-Al₂O₃. Фазовая перестройка структуры глинозема (γ-формы в α-форму) всегда приводит к появлению промежуточных состояний, проявляющих активность к синтезу новых фаз и спеканию (эффект Хэдвалла [10]), что наблюдается и для других соединений [11].

Результаты РФА показали, что температура обжига 1300 °С недостаточна для осуществления эффективного вовлечения образующихся промежуточных фаз в процесс синтеза кордиерита. Поэтому следующий обжиг был проведен при 1350 °С в течение 2 ч. На рис. 2 показаны результаты РФА только для образца 2, проявившего наиболее выраженную тенденцию к росту содержания кордиерита. С повышением температуры обжига содержание кордиерита возросло, в то время как концентрация побочных фаз (муллит, шпинель, кристобалит, корунд) снизилась, что свидетельствует о более высокой степени прохождения синтеза. Образцы 1 и 3 оказались достаточно близки по содержанию кордиерита, которое увеличилось от 60 до 67–69 %. Максимальное количество кордиерита по-прежнему отмечено в образце 2; оно достигало 76,5 %.

Для количественного определения содержания α-кордиерита провели петрографический анализ образца 2, результаты которого подтвердили данные РФА по содержанию кордиерита. Выявлено, что α-кордиерит кристаллизуется в виде зерен неправильной формы размерами 8–20 мкм. По периферии зерен наблюдали силикатный расплав в виде непрерывных прослоек (пленок). В расплаве отмечена кристаллическая фаза, образующая сетку различной крупности. Видимо, это зерна муллита, которые имели игольчатую форму и длину 4–12 мкм. Отмечена область кристаллизации алюмомагнезиальной шпинели.

Из шихты 2 в промышленных условиях изготовлена укрупненная партия кордиеритовой керамики, обожженная при 1400 °С. При этом использовали два варианта подготовки шихты. Помимо варианта, описанного выше, опробован альтернативный способ с измельчением компонентов шихты в течение 60 мин в высокоэнергетической мельнице (вибромельнице) вместо шаровой. По литературным данным [12], механическая активация смесей минералов в измельчительно-активирующих аппаратах обеспечивает существенное ускорение их взаимодействия с образованием требуемых фаз при последующей высокотемпературной обработке.



Рис. 2. Дифрактограммы кордиеритовых образцов, обожженных при 1300, 1350 и 1400 °С: Б — образец из массы, применяемой на Бендеровском керамическом заводе; 1, 2, 3 — образцы из шихт, указанных в табл. 2; О — кордиерит; * — муллит; □ — α-Аl₂O₃; Δ — шпинель; + — α-кристобалит; ■ — α-кварц

По результатам РФА и петрографии в обоих синтезированных образцах установлено близкое содержание кордиерита, равное 85-88 %, что свидетельствует о незначительном влиянии механической активации в вибромельнице на содержание кордиерита в керамике. На рис. 2 показана рентгенограмма, соответствующая варианту с применением шаровой мельницы. Видно, что содержание кордиерита возросло, муллит присутствует в очень незначительной концентрации, но составляет основную примесь к кордиериту. Не обнаружены фазы шпинели, α-Al₂O₃ и кристобалита

Для изучения возможности использования синтези-

52

рованной кордиеритовой керамики для нужд каталитической химии определены ее плотность, пористость и основные термо-механические свойства, регламентированные в технологии крупноформатных элементов (сотовые и ячеистые структуры). Зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$, общей пористости Π и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ обожженных образцов от температуры обжига показаны на рис. 3. С ростом температуры обжига кажущаяся плотность и прочность образцов на основе синтезированного кордиерита и образцов *Б* закономерно растут, а пористость уменьшается. Абсолютные значе-



Рис. 3. Зависимости $\rho_{\text{каж}}(a), \Pi(\delta), \sigma_{\text{сж}}(e)$ и относительного удлинения (г) кордиеритовых образцов от температуры их обжига: 2 — образцы из российского сырья (шихта 2); Б — образцы Б; о — нагревание; * — охлаждение

ния усадки в исследованном интервале температур небольшие; самая большая линейная усадка при максимальной температуре обжига (1400 °C) около 10 % у образцов Б. Усадка может уменьшаться из-за расширения кристаллов при синтезе кордиерита.

У образцов 2 зависимости близки к линейным, для образца Б кажущаяся плотность, пористость и прочность изменялись нелинейно. Следует отметить резкий рост плотности и прочности образцов Б при температуре примерно 1200 °С, выше которой начинается интенсивное спекание материала. Нелинейный характер зависимости обусловлен особенностями минерального состава образца Б, обогащенного примесными соединениями щелочных и щелочноземельных металлов, которые при повышенной температуре образуют большее количество жидкой фазы, способствующей спеканию материала.

Дилатометрические исследования образцов показали, что с ростом температуры ТКЛР увеличивается, однако у образцов 2 его значение при 900 °С не превышает 3,5·10⁻⁶ град⁻¹, что в среднем на 40 % ниже ТКЛР образца *Б* (см. рис. 3, *г*). Это может иметь решающее значение для получения крупноформатных керамических изделий катализаторного назначения. Следует отметить, что дилатометрические кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Это свидетельствует о том, что большинство процессов синтеза новых фаз практически прекратились, и при службе кордиеритовая керамика будет обладать высокой термостабильностью.

Для эффективного применения керамических материалов в качестве носителей катализаторов они должны также обладать подходящими текстурными характеристиками, а именно быть достаточно пористыми при доминировании крупных транспортных пор. На рис. 4 показаны интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по их эффективным радиусам в образце кордиеритового носителя, спеченного при 1400 °С. Его пористая структура представлена в основном



Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по размерам в носителе из кордиеритовой керамики

макропорами размерами 500-1070 нм. Доля этих пор достигает почти половины всей открытой пористости. Доля пор радиусами менее 250 нм и более 1070 нм примерно одинакова и составляет 7-8 %. Вклад средних пор радиусами 250-500 нм в открытую пористость около 34 %.

Благодаря развитой макропористой структуре синтезированный кордиеритовый материал способен принять достаточное количество модифицирующего агента (подложки с высокой удельной поверхностью или активного компонента), обеспечивающего необходимую его функционализацию при минимальном влиянии внутридиффузионного торможения в ряде процессов каталитической химии. Таким образом, методом одноосного прессования из доступного российского сырья можно получить керамику, содержашую 85-87 % кордиерита, обладающую открытой пористостью от 18 до 35 %, пределом прочности при сжатии от 23 до 37 МПа, с низким ТКЛР, а также с поровой структурой, подходящей для некоторых процессов каталитической химии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена опытно-промышленная технология кордиеритовой керамики из доступного российского сырья для производства пористых, в том числе крупноформатных, изделий, исполь-

Библиографический список

1. *Аввакумов, Е. Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / *Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев.* — М. : Изд-во СО РАН, 1999. — 166 с.

2. Ванчурин, В. И. Сорбент сотовой структуры для улавливания платиноидов / В. И. Ванчурин, Ли Цзенси, Г. М. Семенов [и др.] // Химическая промышленность. — 1995. — № 10. — С. 581-583.

3. **Ванчурин, В. И.** Распределительная насадка сотовой структуры для процесса окисления аммиака / В. И. Ванчурин, Е. А. Бруштейн, Г. М. Семенов [и др.] // Химическая промышленность. — 1995. — № 10. — С. 584–586.

4. Гаспарян, М. Д. Синтез полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, М. Г. Давидханова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 6. — С. 3-8.

5. **Леонов, А. И.** Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов / А. И. Леонов, О. Л. Сморыго, А. Н. Ромашко [и др.] // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. З9, № 5. — С. 691-700.

6. **Бруштейн, Е. А.** Перспективы развития двухступенчатых каталитических систем для окисления аммиака в производстве азотной кислоты / Е. А. Бруштейн, В. И. Ванчурин, А. В. Ященко // Катализ в промышленности. — 2012. — № 6. — С. 47-52.

7. Пат. 2040511 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/18. Шихта для получения кордиерита / Дабижа А. А., Дабижа Н. А., Шмотьев С. Ф., Черемисинов В. А. ; заявитель Дабижа А. А., Дабижа Н. А., Шмотьев С. Ф., Черемизуемых в каталитической химии. По данным РФА и петрографических исследований, содержание кордиерита в синтезированном продукте достигает 85-88 %.

2. Исследованы плотность, пористость, основные термомеханические свойства образцов синтезированной кордиеритовой керамики в сопоставлении с промышленным кордиеритом, изготовленным из сырья Б (Бендеровский керамический завод). В целом характер зависимостей пористости, кажущейся плотности и механической прочности от температуры обжига образцов из российского сырья и сырья Б схожий. Существенное различие наблюдалось в ТКЛР: у образцов из российской массы в интервале 100–900 °С он в среднем на 40 % ниже, чем у образцов из сырья Б. Это улучшает эксплуатационные характеристики кордиеритовой керамики из российского сырья, особенно при изготовлении крупноформатных катализаторов.

3. Исследована пористая структура кордиеритовой керамики, полученной из российского сырья. Керамика содержит преимущественно макропоры, позволяющие разместить в них необходимое количество модифицирующего агента и снизить влияние внутридиффузионного сопротивления в ряде процессов каталитической химии за счет большого количества проницаемых пор, используемых для транспортировки сырья и удаления продукта.

синов В. А. ; патентообладатель : Дабижа А. А., Дабижа Н. А. — № 94007016/33 ; заявл. 28.02.94 ; опубл. 25.07.95.

8. Пат. 2211199 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/18. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Хабас Т. А., Костяная Е. А., Верещагин В. И., Ильин А. П., Кирчанов А. А., Вакалова Т. В. ; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. — № 2002111817/03 ; заявл. 30.04.02 ; опубл. 27.08.03, Бюл. № 24.

9. **Кривошапкина, Е. Ф.** Микропористая керамика кордиеритового состава на основе природного сырья / *Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин, Б. Н. Дудкин //* Известия Коми научного центра УрО РАН. Институт химии Коми НЦ УрО РАН. — 2011. — № 3 (7). — С. 27–32.

10. *Hedvall, J. A.* Einführung in die Festkörperchemie / *J. A. Hedvall.* — Braunschweig : Fr. Vieweg und Sohn, 1952. — 374 S.

11. Лукин, Е. С. Применение нанокристаллического бемита в технологии подложек микросхем / Е. С. Лукин, Ю. А. Мазалов, Н. А. Попова, А. В. Федотов // Нанотехника. — 2010. — № 2. — С. 63-66.

12. **Авакумов, Е. Г.** Влияние механической активации на синтез кордиерита из талька и минералов группы силлиманита / Г. Г. Лепезин, Д. В. Горбачев, О. Б. Винокурова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 57-61.

Получено 14.07.19 © В. И. Ванчурин, А. В. Федотов, А. В. Беляков, А. Ю. Петров, 2019 г.

К. т. н. С. П. Богданов, к. т. н. В. В. Козлов (🖂), д. т. н. А. П. Шевчик, А. С. Долгин

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

^{УДК 666.3-187:666.762.11} МОДУЛЬ ЮНГА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО – ОБОЛОЧКА», СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЙОДНОГО ТРАНСПОРТА

Проведено экспериментальное исследование влияния предварительного синтеза методом йодного транспорта керамических порошков, обладающих структурой типа «ядро – оболочка», на кажущуюся плотность, открытую пористость, модуль упругости, скорость распространения звука спеченной при различных температурах корундовой керамики.

Ключевые слова: корундовая керамика, модуль упругости, скорость звука, йодный транспорт, спекание керамики.

введение

Потная высокопрочная керамика на основе оксида алюминия обладает рядом уникальных свойств: пределом прочности при сжатии до 3000-3500 МПа, высокой твердостью (9 по шкале Мооса), крайне высоким удельным электрическим сопротивлением (≈ 10⁷ Ом см при 1000 °C), модулем упругости около 400 ГПа и температурой эксплуатации до 1800 °C [1, 2].

Корундовая керамика находит применение в качестве высокотемпературного конструкционного материала, в футеровке размольного оборудования (шаровых, трубных мельниц и т. д.), для изготовления износостойких изделий, подвергающихся интенсивному трибологическому воздействию, в качестве высоковольтных изоляторов, в том числе работающих при высоких температурах. Благодаря высоким твердости ($HK \approx 18$ ГПа) [3], модулю упругости и механической прочности керамические материалы на основе Al_2O_3 широко применяются в качестве компонентов композитной брони для защиты личного состава и военной техники.

Проведено исследование физико-технических свойств (кажущаяся плотность, открытая пористость, модуль Юнга, скорость распространения звука в материале) спеченной корундовой керамики, формованной методом полусухого прессо-

> ⊠ В. В. Козлов E-mail: chemic@yandex.ru

вания из подготовленных порошков, обладающих структурой «ядро – оболочка», синтезированных методом йодного транспорта [4, 5]. Спекание керамических материалов из порошков с предварительно подготовленным покрытием (обладающих структурой типа «ядро – оболочка») при температуре, обеспечивающей участие в уплотнении материала жидкой фазы, а также реализацию механизма твердофазной диффузии, обладает преимуществом равномерного распределения очень малых количеств добавок, вызывающих интенсификацию процессов спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для подготовки порошков со структурой ядро – оболочка, для формования и спекания экспериментальных образцов корундовой керамики использован глинозем марки ГРТ (табл. 1).

Измерение открытой пористости и кажущейся плотности образцов проведено в соответствии

Габлица 1. Состав	реактивного	глинозема	ГРТ [6	5]
-------------------	-------------	-----------	--------	----

Покоролони	Норматив	Типичные					
Показатель	TY 14-194-215-97	показатели					
Содержание, мас. %:							
Al ₂ O ₃ , не менее	99,30	99,60					
Na₂O, не более	0,35	0,19					
Fe ₂ O ₃ , не более	0,13	0,06					
SiO₂, не более	0,08	0,02					
Зерновой состав*, мкм:							
D_{50}	2,5	1,44					
D_{90}	4,0-7,5	6,71					
* <i>D</i> ₅₀ — 50 % частиц имеют размер менее указанного; <i>D</i> ₉₀ —							
90 % частиц имеют раз	мер менее указанно	ого.					

с ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Модуль упругости и скорость звука в материале опытных образцов корундовой керамики измеряли резонансным методом на установке «Звук-130» [7].

Резонансный метод основан на эффекте возникновения стоячей волны в исследуемом образце, что происходит только при частоте вынужденных колебаний, соответствующей частоте собственных колебаний образца (или кратной ей). Для каждого образца необходимо построить резонансную кривую, отражающую зависимость амплитуды вынужденных колебаний от частоты (см. рисунок). Пиковые значения на резонансной кривой соответствуют частотам, кратным собственной частоте образца, с коэффициентом кратности k = 0, 1, 2, 3, При частоте $f_{\text{pes}} = f_0$ (k = 0) амплитуда установившихся вынужденных колебаний будет максимальной. Установив частоту собственных колебаний (по резонансной кривой), определяют скорость звука и модуль Юнга:

$$V = 2lf_{\rm pes},\tag{1}$$

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}},\tag{2}$$

где *l* — длина образца; *ρ* — кажущаяся плотность материала образца; *V* — скорость звука; *E* — модуль Юнга.

Выражение (2) справедливо, если длина исследуемого образца значительно превосходит его поперечные размеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены состав и условия формирования покрытий, полученных методом йодного

транспорта, на частицах порошка корунда. Для формирования покрытий использовали порошки металлов Ti, Zr, Mn, которые добавляли в Al₂O₃ в различных экспериментах в количестве 1, 3 и 10 мас. %. Часть порошков перед спеканием из них керамики подвергли предварительному отжигу на воздухе при 800 °C для перевода плакирующего металла в оксид.

В табл. З приведены результаты экспериментального исследования образцов корундовой керамики, отформованных и спеченных из предварительно подготовленных керамических порошков, обладающих структурой «ядро – оболочка», состав и способ получения покрытий для которых приведен в табл. 2.

Наименьшая степень спекания достигнута на образцах серии 4 при любых условиях обжига (температура 1250–1800 °С, среда воздух или Ar) и 5 (температура 1250–1600 °С, среда воздух или Ar). Образцы данных серий компактированы из порошков со структурой типа ядро – оболочка, предварительно подготовленных методом йодного транспорта (покрытие — Zr, 10 мас. %). Сформированная на поверхности корундовых частиц оболочка из ZrO₂ препятствует спеканию керамического материала. Спеченный материал обладает открытой пористостью 32–49 % (выше, чем у контрольных образцов серии 1 из порошков без покрытия) и крайне низким значением модуля упругости (141–234 ГПа).

При использовании Ті в качестве покрытия на исходном керамическом порошке с предварительным окислительным обжигом (образцы серий 2 и 3) удается снизить пористость спеченной керамики при обжиге в воздушной среде от 38,5 до 24,2 при 1250 °C; от 35,7 до 9,7 при 1400 °C. При обжиге в среде аргона при 1800 °C открытая пористость возрастает с 0,7 до 5,0 % (образцы серии 2).



Резонансная кривая для экспериментального образца корундовой керамики

56

-		
Образец	Способ формирования покрытия	Фазовый состав покрытия
1	Контрольный образец, без покрытия	-
2	Покрытие — Ті (3 мас. %); без предварительного отжига	Ti
3	Покрытие — Ті (3 мас. %); предварительный отжиг	TiO_2
4	Покрытие — Zr (10 мас. %); без предварительного отжига	Zr, m ZrO ₂ , t ZrO ₂
5	Покрытие — Zr (10 мас. %); предварительный отжиг	mZrO ₂ , t ZrO ₂
6	Покрытие — Mn (3 мас. %); без предварительного отжига	$MnAl_2O_4$
7	Смесь порошков: № 2 (50 мас. %) + № 6 (50 мас. %)	$1 - \text{Ti}$, $2 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$
8	Покрытие — Mn (3 мас. %); предварительный отжиг	$MnAl_2O_4$
9	Смесь порошков: № 2 (50 мас. %) + № 6 (50 мас. %); предвари-	$1 - \text{TiO}_2$, $2 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$
	тельный отжиг	
10	Покрытие — Mn (1 мас. %), затем Ті (1 мас. %); предваритель-	MnAl ₂ O ₄ //TiO ₂
	ный отжиг	

Таблица 2. Состав покрытий на частицах порошка, использованного для формования и спекания экспериментальных образцов корундовой керамики

Таблица 3. Результаты экспериментального исследования образцов корундовой керамики

Π					Обр	азец				
Показатель	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Модуль Юнга, ГПа, при										
обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	154	167	181	164	175	176	330	141	332	290
1400 °С, воздух	160	282	306	125	224	177	401	178	408	402
1600 °C, Ar	245	130	210	141	125	377	363	319	311	350
1800 °C, Ar	377	361	370	217	234	350	322	330	282	361
Скорость звука, м/с, при										
обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	8100	7600	7800	9100	8700	8400	9600	8000	9700	9300
1400 °С, воздух	8000	9100	9400	7700	9400	8350	10200	8400	10300	10300
1600 °C, Ar	8950	6900	9200	7500	7100	10100	10200	9600	9500	9900
1800 °C, Ar	10000	10100	10000	8700	7500	9900	9550	9550	9250	10100
Кажущаяся плотность,										
г/см ³ , при обжиге в										
условиях:										
1250 °С, воздух	2,36	2,91	2,94	1,98	2,32	2,25	3,56	2,22	3,52	3,33
1400 °С, воздух	2,49	3,40	3,47	2,10	2,52	2,54	3,83	2,51	3,84	3,82
1600 °C, Ar	3,07	2,66	3,28	2,5	2,92	3,66	3,59	3,55	3,46	3,66
1800 °C, Ar	3,78	3,54	3,60	2,84	4,14	3,63	3,53	3,62	3,30	3,54
Открытая пористость, %,										
при обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	38,5	24,4	24,2	49,7	42,0	42,6	6,2	43,0	6,3	11,4
1400 °С, воздух	35,7	11,2	9,7	49,1	39,7	36,4	1,3	37,2	0	0
1600 °C, Ar	21,5	31,1	12,7	39,5	29,7	1,3	2,5	7,4	3,1	0,7
1800 °C, Ar	0,7	5,0	0,6	32,7	0,7	3,2	6,9	4,5	7,7	3,1

При использовании Mn в качестве покрытия на частицах корундового порошка без предварительного окислительного обжига удается повысить степень спекания по сравнению с контрольными образцами без покрытия (серия 1). Открытая пористость снижается от 21,5 до 1,3 % при обжиге в среде аргона при 1600 °C. В случае обжига в воздушной среде открытая пористость данных образцов несколько возрастает. Модуль упругости спеченной при 1600 °C в среде Аг корундовой керамики с добавкой Mn в виде покрытия (3 мас. %) составляет 377 ГПа, скорость звука 10100 м/с.

Минимальная открытая пористость и максимальные значения модуля Юнга и скорости распространения звука получены в образцах серий 7, 9 и 10, с комплексной добавкой Мп и Ті в виде покрытия на поверхности частиц порошка Al₂O₃. При обжиге при 1400 °C в воздушной среде открытая пористость образцов серии 7 составила 1,3 % и для образцов серии 9 и 10 — 0,0 %; модуль Юнга составил более 400 ГПа, скорость звука — более 10200 м/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительное формирование керамических порошков, обладающих структурой типа ядро – оболочка, методом йодного транспорта является эффективным способом интенсификации процесса спекания корундовой керамики за счет преимущества равномерного распределения очень малых количеств спекающих добавок.

Использование в качестве комплексной спекающей добавки Mn (1 мас. %) и Ti (1 мас. %), равномерно распределенных в виде покрытия по поверхности частиц корундового порошка, позволяет получить плотную корундовую керамику с открытой пористостью 0,0 %, модулем упругости более 400 ГПа и скоростью распространения звука ≈ 10300 м/с, с применением одноосного полусухого прессования и низкотемпературного обжига — 1400 °С в воздушной среде.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

Библиографический список

1. http://luch-istok.ru/produktsiya/korundovayakeramika/.

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

4. **Bogdanov**, S. P. Preparation of composite materials from refractory powders with surface nanofilms / S. P. Bogdanov, A. P. Garshin // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 202–207. **Богданов С. П.** Получение композиционных материалов из тугоплавких порошков с нанопленками на поверхности / С. П. Богданов, А. П. Гаршин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 167–172.

5. **Bogdanov, S. P.** Gas transport technique for obtaining coatings on corundum powder / *S. P. Bogdanov, N. A. Khristyuk, A. S. Dolgin //* Glass Physics and Chemistry. — 2018. — Vol. 44, № 6. — Р. 620–625. **Богданов, С. П.** Газотранспортный метод получе-

Богданов, С. П. Газотранспортный метод получения покрытий на порошках корунда / С. П. Богданов, Н. А. Христюк, А. С. Долгин // Физика и химия стекла. — 2018. — Т. 44, № 6. — С. 70–76.

6. http://aobko.ru/publications/neformovanie%20 materiali.pdf.

7. **ТУ 4276-001-31038427-2004.** Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». Технические условия. — Введен 2004. — М. : Изд-во стандартов, 2004. — 5 с. ■

> Получено 14.06.19 © С. П. Богданов, В. В. Козлов, А. П. Шевчик, А. С. Долгин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. **В. И. Уваров¹** (🖂), д. т. н. **М. И. Алымов**¹, д. т. н. **В. Э. Лорян**¹, к. т. н. **Р. Д. Капустин**¹, к. т. н. **А. С. Федотов**², д. т. н. **М. В. Цодиков**²

- ¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН» (ИСМАН), г. Черноголовка Московской обл., Россия
- ² ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН» (ИНХС РАН), Москва, Россия

УДК 544.473]:577.352.4

РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α-Al₂O₃. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al₂O₃ вводили порошкообразные добавки оксида магния и карбида кремния эвтектического состава с использованием прессования при давлении от 30 до 90 МПа и спекания при 1350 °C. Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств в состав шихты вводили добавками Fe₂O₃-Cr₂O₃ до 10 %. Дегидрирование бутилена в бутадиен на мембрану на основе α-Al₂O₃ с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 20,6 л/(ч·г_{акт.комп}) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 15 %.

Ключевые слова: наночастицы, дегидратация, дегидрирование, мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

ВВЕДЕНИЕ

Разработка передовых технологий получения высокопористых функциональных керамических материалов (мембран) является актуальной задачей современного материаловедения и интенсивно развивается в большинстве промышленно развитых стран. Проводятся исследования в области повышения эффективности традиционных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии и альтернативных энергоносителей, а также поиск новых подходов и инженерных решений для создания новых прорывных технологий их производства.

Бутадиен относится к наиболее важным сырьевым компонентам основного органического и нефтехимического синтеза с сохраняющейся тенденцией к увеличению спроса на его потребление современной промышленностью. Этот полупродукт является базовым мономером для производства пластмасс, каучуков, моющих средств, компонентов моторных топлив и растворителей.

Несмотря на большое количество разработанных способов синтеза этого мономера



проблема развития высокоселективных превращений остается не решенной до настоящего времени. Основная сложность при осуществлении данных процессов заключается в их высокой эндотермичности, что обуславливает необходимость применения повышенных температур внутри реактора, в результате чего происходит интенсификация побочных реакций глубокой деструкции углеводородов, приводящих к быстрому закоксовыванию катализаторов. В ведущих научных школах мира ведется поиск альтернативных подходов к разработке экологически приемлемых и технологически эффективных процессов получения этих мономеров [1-4].

Предложено использование гибридной мембранно-каталитической технологии дегидрирования одного из продуктов ферментации биомассы — бутилового спирта с получением водорода и бутадиена. Процесс обеспечивается путем объединения в одном устройстве реакционной стадии, протекающей в каналах каталитического конвертера, со стадией сепарации водорода на интегрированной в полость конвертера палладийсодержащей мембране. Это позволит снизить энергозатраты процесса и габариты установки.

Работа посвящена синтезу каталитически активных мембран для дегидрирования бутило-

вого спирта с получением водорода и бутадиена, служащего основой для получения синтетических смол, каучука, пластмассы, химических волокон, фармацевтических препаратов, душистых веществ и др.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

На первом этапе работ проводили расчеты по выбору порошков для синтеза мембран и необходимой газопроницаемости для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами.

Одним из наиболее простых методов определения коэффициента газопроницаемости, а следовательно, и величины пор в диапазоне от 10 нм до 10 мкм является метод сравнения величин потоков флюида, соответствующих различным режимам течения газа в пористой среде [5–9]. Известно, что полный поток газа *G* через пористую среду может быть представлен в виде суммы двух составляющих — диффузионного *G*_д и вязкого *G*_в потоков:

$$G = G_{\mathrm{II}} + G_{\mathrm{B}}.\tag{1}$$

Известно также, что соотношение между потоками G_{II} и G_B прежде всего определяется перепадом давления на образце ($\Delta P = P_{\text{вх}} - P_{\text{вых}}$). Если рассматривать зависимость режима течения газа через пористую среду от среднего давления *P*_a, то можно выявить характерные интервалы, детерминированные соотношением между λ (длиной свободного пробега молекул газа в каналах пористой среды) и α (характерным линейным размером пористой среды). При λ >> α (тонкопористая среда) вязкий (пуазейлевский) поток G_в практически исчезает, а диффузионный поток приобретает характер молекулярного потока. При λ << а (грубопористая среда) очень малый вклад вносит диффузионный поток, а основной транспорт газа через пористую среду осуществляется в режиме вязкого течения. В интервале λ < *a*, где существенный вклад вносят обе составляющие потока в уравнении (1), принято считать, что диффузионный поток является потоком скольжения G_{C_i} т. е. $G_{II} = G_{C_i}$. В этом интервале G_с является постоянной добавкой к вязкому потоку, который растет с ростом *P*_a, т. е. выражение (1) можно записать как

$$G = G_{\rm C} + G_{\rm B}.\tag{2}$$

В интервале $\lambda \ge a$ для широкого ассортимента пористых сред, различающихся как по степени дисперсности, так и по шероховатости поверхности каналов, $G = (1,0 + 1,07)G_{\rm C}$ [9]. При достаточно высоких давлениях $P_{\rm a}$, т. е. в интервале $\lambda \ge a$, зависимость G = f(P) линейна: $G = G_{\rm C} + G_{\rm B}$. Выносим за скобки $G_{\rm C}$, получаем $G = G_{\rm C} (1 + G_{\rm B} / G_{\rm C})$, где $G_{\rm B} / G_{\rm C} = r_{\rm Ad} \cdot P_{\rm a}$; $r_{\rm Ad}$ — это

«радиус Адзуми», или «радиус Викке»; таким образом, $G = G_{\rm C}(1 + r_{\rm Ad} \cdot P_{\rm a})$ [9]. Экстраполяция экспериментально найденной зависимости $G = f(P_{\rm a})$ к $P_{\rm a} = 0$ позволяет определить величину $G_{\rm C}$ как отрезок, отсекаемый на оси ординат. Наклон зависимости $G = f(P_{\rm a})$ позволяет найти характерный «гидравлический» размер пористой среды (или «гидравлическую» удельную поверхность).

Известно, что каталитические процессы проходят на поверхности катализатора, что соответствует диффузионному потоку субстрата [10, 11]. На основании уравнения молекулярнокинетической теории газов и параметров технологии дегидрирования н-бутанола в ценный мономер 1,3-бутадиен была рассчитана средняя длина свободного пробега молекул процесса при диффузионном потоке субстрата: $\lambda \ge 1-3$ мкм. Следовательно, рекомендуемая величина открытых пор мембраны также составит 1-3 мкм. В работе [12] также была показана зависимость размера пор синтезированных мембран от исходного технологического параметра: соотношения размера зерен заполнителя и связки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы зависимости размера пор от исходных технологических параметров (рис. 1). Кривые 1-5 взяты из литературного источника [13]. Кривая 6 получена экспериментально. Для получения мембран с порами 1-3 мкм необходимо взять порошок с размером зерна 100 мкм с соотношением зерен заполнителя и связки 65:35.

Для синтеза мембран необходимой пористости использовали исходный порошок α -Al₂O₃ (электрокорунд белый). Измерение распределения его частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201. Размер частиц варьировался от 19,8 до 150 мкм, при этом основная масса частиц (порядка 70 %) имеет размер около 100 мкм. На основе данного порошка можно получить мембрану с величиной пор 2,5-3,0 мкм.



Рис. 1. Зависимость размера пор от соотношения размера зерен заполнителя и связки: 1 — 50:50; 2 — 60:40; 3 — 70:30; 4 — 80:20; 5 — 90:10; 6 — 65:35

На рис. 2 показана микроструктура исходного порошка α-Al₂O₃. Элементный анализ частиц исходного порошка Al₂O₃ проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Исходный порошок Al₂O₃ не имеет значительных дополнительных включений.

Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава MgO (ГОСТ 4526-75) и SiC. Карбид кремния был синтезирован в режиме CBC с восстановительной стадией по реакции SiO₂ + Mg + C \rightarrow SiC + MgO. После выщелачивания в растворе соляной кислоты по реакции MgO + 2HCl \rightarrow MgCl₂ + H₂O на фильтре остался SiC (рис. 3). В исходный порошок Al_2O_3 также вводили добавки кремнийорганических связок.

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования бутиленов, в исходный порошок Al₂O₃ простым технологическим способом вводили добавки Fe₂O₃ и Cr₂O₃ до 10 мас. %, которые оказались наиболее активными среди изученных в данном процессе.

Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 ч. Затем проводили одностороннее прессование смеси порошков при давлении 30–90 МПа. При спекании в интервале 1100–1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков эвтектического состава MgO и SiC в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны.

Добавки ультрадисперсного SiO₂ при обжиге становятся активными и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллитовые структуры (индиалит Mg₂Al₄Si₅O₁₈ и шпинель MgAl₂O₄). Рентгенофазовый анализ показал, что клиноэнстатит при 1260 °C превращался в протоэнстатит Mg₂SiO₄. На рис. 4 показана микроструктура излома синтезированного образца, на которой присутствуют частицы железа и хрома.

Синтезирована пористая керамическая мембрана: общая длина 137 мм, длина рабочей зоны 120 мм, внешний диаметр трубки 25 мм, толщина стенки 7 мм (рис. 5).

Методика экспериментов предусматривала оценку величины открытых пор синтезированного материала по модели капиллярного вытеснения на основе формулы Лапласа для «модели цилиндрических пор». Максимальную величину пор вычисляли по формуле:

 $2\pi R\sigma \cos\theta = \pi R^2 (\Delta P - h\gamma g),$

где *R* — радиус капилляра; σ — сила поверхностного натяжения жидкости; θ — угол смачивания; *h* — высота столба жидкости над поверхностью образца; γ — плотность жидкости; *g*



Спектр	С	0	Al	
S1	3,89	52,51	43,61	
S2	-	43,24	56,76	
S3	-	57,37	42,63	
S4	2,47	54,17	43,36	
S5	-	51,79	48,21	
S6	13,56	18,83	67,62	

Рис. 2. Микроструктура и элементный анализ исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2O_3$



Рис. 3. Микроструктура исходного порошка SiC



Спектр	0	Na	Al	Si	Cr	Mn	Fe
S1	58,71	-	41,29	-	-	-	-
S2	30,71	-	69,29	-	-	-	-
S3	46,72	2,65	19,97	10,42	12,74	2,05	5,45
S4	52,22	-	20,60	12,44	8,94	2,14	3,65
S5	58,82	4,87	15,12	18,20	1,23	-	1,75
S6	55,72	-	44,28	-	-	-	-

Рис. 4. Микроструктура излома синтезированного образца

— ускорение силы тяжести; ΔP — давление газовой фазы при формировании пор, $\Delta P = (P_{\infty} - P_{r} - P_{v})$; P_{∞} — давление в экспериментальной каме-



Рис. 5. Синтезированная мембрана

ре; P_v — давление пара жидкой фазы; P_r — давление примесных газов.

Рассчитанный размер открытых пор синтезированного образца равен 1,5-3,0 мкм. Измерение величины открытых пор полученных керамических мембран проводили с помощью ртутного поромера согласно ГОСТ 26849-86, размер пор составил 1,6-3,1 мкм. Величина открытых пор — это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость). Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 35 %.

В реакторе с применением синтезированных мембран были проведены процессы дегидрирования бутилового спирта с получением водорода и бутадиена. Дегидрирование бутилена в бутадиен с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 20,6 л/

Библиографический список

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза ; 4-е изд. / Н. Н. Лебедев. — М. : Химия, 1988. — 592 с.

2. **Аверко-Антонович, Л. А.** Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович. — М. : Химия, Колос, 2008. — 357 с. https://www.twirpx.com/file/655377/.

3. **Журавлева, К. А.** Получение стирола дегидрированием этилбензола / К. А. Журавлева, А. А. Назаров // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 12. — С. 149–152. https://elibrary.ru/ item.asp?id=17802403.

4. *Fedotov, A. S.* The role of aluminum in the formation of Ni–Al–Co containing porous ceramic converters with high activity in dry and steam reforming of methane and ethanol / *A. S. Fedotov, D. O. Antonov, O. V. Bukhtenko* [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42. — P. 24131–24141. https://elibrary.ru/item. asp?id=31067179.

5. **Meson, E. A.** Gaseous diffusion in porous media. III. Thermal transpiration / *E. A. Meson, R. B. Evans, G. M. Watson* // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38, \mathbb{N}_{2} 8. — P. 1808–1826. https://aip.scitation.org/doi/ abs/10.1063/1.1733880.

6. **Израилевич, И. С.** Экспериментальное исследование течения газа через мелкопористые среды в переходной области давлений / И. С. Израилевич, С. Н. Новиков // ДАН СССР. — 1965. — Т. 164, № 6. — С. 1263–1266. http:// www.mathnet.ru/links/45cc466d96a08f86d086f8c53fcb8 8e0/dan31727.pdf. /(ч·г_{акт.комп}), степень извлечения ультрачистого водорода ~ 15 %. За 20 ч проведения опыта снижения каталитической активности системы не наблюдалось, в отличие от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8–15 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α-Al₂O₃. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al₂O₃ вводили порошкообразные добавки эвтектического состава MgO и SiC с использованием прессования при давлении 30-90 МПа и спекания при 1350 °C.

Для увеличения прочности мембраны в исходную шихту вводили добавки кремнеорганических связок, которые при обжиге образуют активный SiO_2 и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллитовые структуры (индиалит Mg₂Al₄Si₅O₁₈ и шпинель MgAl₂O₄).

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования бутиленов, в исходные порошки исходной шихты простым технологическим способом вводили добавки Fe₂O₃-Cr₂O₃ (до 10 мас. %) по сравнению с алкоксометодом.

7. *Adzumi, H.* The flow of gases through metal capillaries at low pressure / *H. Adzumi* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1939. — Vol. 14. — P. 343–347. https://www.journal.csj. jp/doi/pdf/10.1246/bcsj.14.343.

8. *Wicke, E.* S Flow of gases through micropores / *E. Wicke, W. Vollmer //* Chemical Engineering Science. — 1952. — Vol. 1. — P. 282–291. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/0009250952870216.

9. **Коковина, А. А.** К вопросу о взаимодействии молекул газа с поверхностью пористых сред / *А. А. Коковина, С. Н. Новиков //* ЖФТ. — 1969. — Т. 43, № 6. — С. 1525.

10. **Крылов, О. В.** Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / *О. В. Крылов //* Рос. хим. журнал. — 2000. — Т. 44, № 1. — С. 19–33. http://www.chem.msu.su/rus/ jvho/2000-1/19.pdf.

11. **Варфоломеев, С. В.** Энергоносители из возобновляемого сырья: химические аспекты / С. В. Варфоломеев, И. И. Моисеев, Б. Ф. Мясоедов // Вестник Российской академии наук. — 2009. — Т. 79, № 7. — С. 595-604. https://elibrary.ru/item.asp?id=12601668.

12. Лейбензон, Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде / Л. С. Лейбензон. — М. – Л. : Государственное издательство техникотеоретической литературы, 1947. — 244 с. ■

> Получено 23.05.19 © В.И.Уваров, М.И.Алымов, В.Э.Лорян, Р.Д.Капустин, А.С.Федотов, М.В.Цодиков, 2019 г.

К. т. н. **А. В. Амежнов** (🖂)

ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет имени И. П. Бардина», Москва, Россия

УДК 669.14:620.193 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЕМ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Проведен анализ литературных данных о технологических принципах управления формированием неметаллических включений в углеродистых и низколегированных сталях для повышения их коррозионной стойкости в водных средах. Обобщены ключевые технологические параметры ковшовой обработки стали, обеспечивающие не только низкую загрязненность неметаллическими включениями, но и формирование неметаллических включений благоприятной морфологии.

Ключевые слова: неметаллические включения (НВ), выплавка стали, внепечная обработка, вакуумирование, непрерывная разливка, коррозионная стойкость, алюмомагниевая шпинель, ТКЛР.

введение

М звестно, что неметаллические включения (HB) в стали могут как повышать, так и существенно снижать комплекс свойств и служебных характеристик металлопродукции. Как правило, повышенное содержание HB в углеродистых и низколегированных сталях снижает механические характеристики, хладостойкость, стойкость против локальной коррозии, а при наличии их скоплений приводит к появлению дефектов. В то же время значительная часть HB, особенно образующихся в твердой стали (выделения избыточных фаз), оказывают положительное влияние на комплекс свойств металлопродукции, повышая ее прочностные свойства.

Изменение технологии обработки жидкой стали в ковше, интенсивное воздействие на расплав инертным газом и кальцийсодержащими материалами, электродуговой подогрев, вакуумирование привели к принципиальному изменению типов НВ, присутствующих в готовой металлопродукции [1, 2]. Они, как правило, имеют сложный химический, фазовый состав и строение, которое полностью определяется типом, последовательностью и режимом проведения операций обработки металла. Влияние на

> ⊠ A. B. Амежнов E-mail: amejnov@mail.ru

свойства металлопродукции многих типов таких комплексных образований в основном неизвестно. Ряд исследований показывают, что еще одним их отрицательным свойством является способность ускорять процессы локальной коррозии стали в водных хлорсодержащих средах, которые характерны для нефтепромысловых трубопроводов, тепловых сетей, морских условий и некоторых других видов оборудования [3].

Формирование комплексных НВ в сталях является сложным процессом и происходит по разным механизмам в зависимости от их типа и состава. Как правило, процесс протекает в несколько стадий с последовательным формированием различных фаз [4–6]. При этом образование и трансформация включения могут происходить на различных этапах производства металлопродукции — от выпуска стали из сталеплавильного агрегата до горячей прокатки и термической обработки. Основы формирования НВ и форм присутствия примесей закладываются в сталеплавильном переделе [7, 8].

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫПЛАВКИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ

Вопросам повышения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей, эксплуатируемых в нейтральных водных средах, уделяется большое внимание. Особенно актуально решение данной проблемы для внутрипромысловых трубопроводов (нефтепроводов и водоводов), транспортирующих высокоминерализованную пластовую воду и механические примеси, что вызывает образование сквозных коррозионных повреждений [9, 10]. Оптимизация химического состава стали, микроструктуры, а также повышение чистоты стали по определенным типам НВ позволяет существенно повысить коррозионную стойкость стали и сроки безаварийной эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов [11–14].

Последние 30 лет основной причиной повышенной аварийности нефтепромысловых трубопроводов являлось повышенное содержание в стали НВ определенного типа на основе алюминатов кальция [9, 15-20]. Такие включения, формирующиеся в процессе обработки жидкой стали в ковше при использовании неоптимальных технологических параметров, были названы коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ). Для предупреждения преждевременных коррозионных повреждений трубопровода в нормативные документы на стальную металлопродукцию повышенной стойкости против локальной коррозии было внесено требование — содержание в стали КАНВ не более 2 вкл/мм² площади микрошлифа [9]. Были разработаны технологии производства сталей, чистых по КАНВ [21, 22].

Начиная с 2005-2007 гг. в стали были выявлены КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагниевой шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфидов марганца и кальция). Наиболее вероятной причиной этого было изменение состава футеровки ковша, в котором проводили ковшевую обработку стали [23].

В работе [21] показано, что процессы и явления, происходящие при обработке металлического расплава, а также технологические приемы управления типом, количеством, размером и морфологией НВ носят общий характер и не зависят от способа выплавки металла. Определяющей является технология обработки стали в ковше. Разработанная универсальная технология содержит ряд оригинальных приемов обработки металла на выпуске из сталеплавильного агрегата, в сталеразливочном ковше с использованием установок доводки металла (УДМ), установки ковш-печь (УКП) и установки вакуумирования стали (УВС).

Дальнейшее развитие металлургических технологий привело к тому, что НВ на основе алюмомагниевой шпинели в современных сталях имеют более сложный состав [13, 14]. Оксидная составляющая таких включений может содержать Са, Mg, Al и некоторые другие элементы в разных соотношениях. От соотношений содержания таких элементов зависит коррозионная активность включений и, соответственно, коррозионная стойкость сталей. В работе [12] показано, что коррозионная стойкость современных сталей снижается при их загрязненности НВ на основе алюмомагниевой шпинели при отсутствии Са в оксидной составляющей включения. В работах [24-27] описаны закономерности изменения морфологии включений на основе алюмомагниевой шпинели с целью придания им глобулярной формы, в которой они не являются высокими концентраторами напряжений и не вызывают явно выраженного отрицательного влияния на служебные характеристики металла. Установлено, что одним из способов такого модифицирования является обработка расплава небольшими массами кальцийсодержащих материалов. Согласно [24, 27], для перевода включений в глобулярное состояние достаточным является содержание Са в их оксидной составляющей не более 1 %, хотя такое малое содержание СаО не должно сушественно изменять фазовый состав включений на основе алюмомагниевой шпинели и других композиций MqO-Al₂O₃. В работе [12] подтверждено, что с появлением Са в оксидной составляющей включений они принимают более округлую форму. Показано, что содержания во включении Са на уровне 1,5 % достаточно для его модифицирования.

Авторы работы [13] также отмечают, что коррозионная активность комплексных НВ, присутствующих в современных сталях, зависит от их химического состава, оптимизацией которого можно предупредить отрицательное влияние НВ на коррозионную стойкость сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов. К снижению коррозионной активности комплексных НВ также приводит повышенное содержание в оксидной составляющей включения MqO. К повышению коррозионной активности комплексных НВ и, соответственно, к снижению коррозионной стойкости сталей приводит присутствие в оксидной составляющей включения большого количества корунда. В качестве одного из критериев коррозионной активности комплексных НВ в современных сталях может служить отношение среднего содержания Al к среднему содержанию Mg в оксидной составляющей включения [Al]/[Mg]. При значении указанного отношения менее 1,0 HB не проявляют коррозионной активности, что позволяет обеспечить высокую коррозионную стойкость сталей для нефтепромысловых трубопроводов.

Анализ влияния химического и фазового состава комплексных НВ на их коррозионную активность показал [28], что основной причиной ускорения коррозионных процессов в присутствии НВ определенного состава является изменение напряженно-деформированного состояния матрицы вокруг включений вследствие существенного различия ТКЛР включения и матрицы. Если ТКЛР включения меньше, то при охлаждении металла вокруг неметаллических включений возникает

зона с повышенным уровнем растягивающих напряжений, которые и являются причиной ускорения коррозионных процессов. Комплексные НВ на основе алюмомагниевой шпинели (алюминаты и алюмосиликаты кальция, алюмомагниевая шпинель, корунд), ТКЛР которых меньше, чем ферритной матрицы, приводят к повышению их коррозионной активности и, соответственно, к снижению коррозионной стойкости стали. Присутствие в комплексной оксидной составляющей НВ компонентов, имеющих ТКЛР больше, чем у ферритной матрицы (оксиды кальция и магния), приводит к снижению их коррозионной активности и. соответственно, к повышению коррозионной стойкости стали. Положительное влияние на коррозионную стойкость сталей может оказывать и модифицирование НВ титаном, что приводит к ограничению их размеров за счет повышения температуры плавления и затруднению процессов коагуляции [28]. В работе [29] установлено, что при незначительном увеличении содержания титана снижаются размеры НВ (рис. 1), в первую очередь за счет повышения их температуры плавления.

Загрязненность стали НВ определенных типов может приводить к снижению коррозионной стойкости стали. Поэтому при производстве сталей повышенной коррозионной стойкости, эксплуатируемых в водных средах, целесообразно предусмотреть технологические приемы, направленные на формирование НВ благоприятной морфологии.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ СТАЛИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ И НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Детальный анализ механизмов формирования КАНВ на основе алюмомагниевой шпинели. влияния на данный процесс технологических параметров ковшовой обработки стали представлен в [21]. Формирование магнийсодержащих включений главным образом происходит в сталях, обрабатываемых в ковше при хорошо раскисленном состоянии металла и покровного шлака, когда содержание FeO в шлаке составляет менее 1 %, а в некоторых случаях даже менее 0,5 %. В таких условиях становится возможным интенсивное протекание процесса восстановления магния из футеровки сталеразливочного и промежуточного ковшей, в особенности при высоком содержании в стали алюминия и при использовании обработки силикокальцием. Взаимодействие алюминия, растворенного в металле, с футеровкой осуществляется в соответствии с уравнением реакции:

$$MgO + 2Al = Al_2O(r) + Mg(r)$$
(1)

и приводит к образованию газообразных Mg и субоксида алюминия Al₂O. Магний, как и все другие



Рис. 1. Влияние содержания оксида титана на размер НВ

щелочноземельные металлы, имеет предельно низкую растворимость в расплавах железа и высокое давление пара при температурах ковшовой обработки стали. Образовавшиеся пузырьки паров Mg или самостоятельно, или в объеме пузырьков инертного газа при обработке расплава будут всплывать в объеме металла и при столкновении реагировать с частицами корунда, являющимися продуктами раскисления стали. Взаимодействие будет происходить в соответствии с реакцией комплексного раскисления стали Al и Mg:

Mg (r) +
$$Al_2O_3 + O = MgAl_2O_4.$$
 (2)

Образование газообразного Mg в соответствии с реакцией (1) и его модифицирующее действие на включения корунда (2) могут происходить в течение продолжительного интервала времени, соизмеримого с продолжительностью ковшовой обработки стали — десятки и даже сотни минут [21]. При взаимодействии Са с корундом может происходить формирование жидкоподвижных алюминатных включений, в то время как при модифицировании Mg из-за высокой температуры плавления алюмомагниевой шпинели будут образовываться твердые оксидные включения [30].

По сравнению с Al Ca обладает значительно более высоким восстановительным потенциалом по отношению к MgO:

$$MgO + Ca (r) = CaO + Mg (r).$$
(3)

При контакте паров Са с периклазовой футеровкой давление пара Mg достигает нескольких сотен атмосфер [31].

Совместное присутствие Al и Ca в стали будет увеличивать восстановительный потенциал металла по отношению к MgO. Снижение концентрации кислорода в металле будет повышать его восстановительный потенциал, стимулируя более интенсивное восстановление Mg из футеровки.



Рис. 2. Диаграмма областей стабильности фаз системы Al-Mg-O [32]

Магний, образующийся в результате протекания рассмотренных реакций восстановления футеровки и растворяющийся в металлическом расплаве, участвует в процессах комплексного раскисления стали Al и Mg. Образование тех или иных продуктов раскисления зависит от концентраций Al и Mq. Обычно при использовании в производстве трубных и ряда других групп марок стали с концентрацей Al 0,02-0,05 мас. % основными продуктами взаимодействия являются алюмомагниевая шпинель и МgO или Al₂O₃. Для образования шпинели достаточно низких концентраций Mg, менее 1 ppm (10⁻⁴ %). Это свидетельствует о том, что формирование шпинельных включений может происходить даже в том случае, когда присутствие Мо не может быть зафиксировано по данным химического анализа стали.

Формирование включений алюмомагниевой шпинели может происходить по аналогичному механизму в промежуточном ковше в результате взаимодействия металла с футеровкой и шлаковым покрытием. Интенсивность протекания рассмотренного процесса в значительной степени зависит от качества применяемых материалов футеровки, их пористости и других характеристик. В связи с этим процесс восстановления Мg должен аналогично реализовываться в промежуточном ковше с торкретированной магнезитовой футеровкой.

Включения алюмомагниевой шпинели в непрерывнолитой заготовке характеризуются низкой коррозионной активностью и могут не выявляться как КАНВ. При дальнейших переделах (при нагреве под прокатку или под термическую обработку) на таких включениях возможно образование сульфидной составляющей, что способствует их выявлению как КАНВ в готовом прокате (листах и трубах) [9, 20].

Образованию включений алюмомагниевой шпинели способствует повышение содержания Al и Ca на всех стадиях ковшовой обработки и непрерывной разливки стали. Поэтому нецелесообразна присадка их значительных количеств в хорошо раскисленный металл при повышенных температурах с последующей длительной промывочной обработкой аргоном. Для снижения содержания КАНВ на основе алюмомагниевой шпинели продолжительность промывочной обработки следует уменьшать, в то время как для снижения содержания КАНВ на основе алюминатов кальция ее следует увеличивать. Учитывая возможность одновременного образования в стали КАНВ разной природы, очевидно, что должна существовать некоторая оптимальная продолжительность промывочной обработки. При этом обязательным условием ассимиляции рассматриваемых включений шлаковой фазой является существование покровного шлака оптимального состава и гомогенного состояния на всем протяжении ковшовой обработки.

Универсальная технология производства стали повышенной коррозионной стойкости для нефтепромысловых трубопроводов имеет следующие отличительные особенности [21]:

– на выпуске металлического полупродукта из сталеплавильного агрегата в сталеразливочный ковш производится отдача алюминия, извести и плавикового шпата общей массой и в соотношении, которое обеспечивает получение металла с содержанием алюминия не более 0,02–0,03 % и жидкоподвижного шлака, обладающего хорошей электропроводностью в начале обработки стали на УКП. Масса присадки плавикового шпата строго ограничена величиной до 0,5–0,8 кг/т стали;

масса присадки алюминия до 2,5 кг/т стали рассчитывается с учетом фактических концентраций активного кислорода (окисленности металла) и углерода. Присадка осуществляется порционно, двумя эквивалентными порциями: первая порция отдается на дно ковша перед выпуском металла, вторая — после наполнения 1/2 высоты ковша;

 присадку ферросплавов и лигатур осуществляют из расчета получения среднемарочного состава;

– в начале обработки на УКП при необходимости производится отдача шлакообразующих ингредиентов (в первую очередь извести) порциями не более 450–500 кг с промежуточной обработкой расплава аргоном. В случае отсутствия возможности получения оптимального соотношения концентраций (CaO)/(Al₂O₃) и необходимого содержания глинозема в покровном шлаке (23–30 %) за счет алюминия, расходуемого на раскисление металла, для повышения концентрации Al₂O₃ присаживают глиноземсодержащие материалы («Рантал», СШУ, ПВА или др.) при отношении их масс к массе присадки извести от 1:1,8 до 1:3 в зависимости от содержания глинозема в материале; – отдача алюминиевой проволоки производится на завершающей стадии ковшовой обработки при концентрации этого элемента в стали ниже марочной после замера содержания в металле активного кислорода. В случае высокого его содержания (более 30 ppm) отдача алюминия производится с учетом необходимости обеспечения глубокого раскисления. Завершающая корректировка содержания алюминия должна производиться не позднее чем за 5 мин до отдачи кальцийсодержащих материалов;

– обработка расплава кальцийсодержащими материалами (путем отдачи порошковой проволоки с наполнителем из силикокальция или феррокальция марок СК-30, СК-40, FeCa40 или др.) осуществляется не ранее чем через 5 мин после корректировки температуры, отдачи последней присадки на корректировку химического состава стали, при температуре металла не выше 1590–1595 °C. Масса присадки кальцийсодержащих материалов рассчитывается исходя из расхода 20–30 г кальция/т стали при содержании алюминия в металле до 0,015 % и до 60–90 г кальция/т стали при содержании алюминия 0,02–0,04 %;

 – обработка расплава аргоном в промывочном режиме после отдачи кальцийсодержащих материалов производится в течение 6–10 мин, при этом расход аргона выбирается таким образом, чтобы не происходило оголение зеркала металла.

Результаты промышленной реализации и опробования технологии свидетельствуют, что она позволяет в несколько раз снизить содержание в стали не только КАНВ, но и других типов НВ, в том числе провоцирующих отсортировку металла по дефектам поверхности и ультразвуковому контролю [21]. При этом критичными являются не только перечисленные особенные требования к технологии, но и использование всех приемов, оказывающих односторонне положительное влияние на обеспечение чистоты стали по всем типам HB.

При определении оптимальной схемы и конкретных значений ключевых технологических параметров определяющим фактором является не способ выплавки металлического полупродукта, а характеристики используемой установки непрерывной разливки стали (УНРС). Разливка стали на тонкослябовой или сортовой УНРС делает необходимым увеличение расхода кальцийсодержащих материалов до 60-90

Библиографический список

1. **Родионова, И. Г.** К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию : сб. тр. науч.-практ. семинара «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях» / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. И. Зайцев [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2005. — С. 15–36.

г кальция/т стали при содержании алюминия ~0,02-0,03 %. Дополнительное обеспечение эффективной ассимиляции НВ покровным шлаком обуславливает повышенные требования к его составу, состоянию, а также режиму обработки расплава инертным газом и другим параметрам. Это особенно важно, поскольку высокие значения скорости литья заготовок, характерные для тонкослябовых и сортовых УНРС, не позволяют в той же мере обеспечивать рафинирование металла в кристаллизаторе, как при производстве слябов большого сечения.

Разработанные технологии были использованы для производства высококачественной стали в мартеновском цехе ОАО «Тагмет», конвертерном производстве ОАО «Северсталь» и на литейно-прокатном комплексе ОАО «ОМКсталь» (г. Выкса) при использовании электропечной выплавки.

В связи с быстрым развитием металлургических технологий количество новых типов комплексных НВ в стали постоянно увеличивается, что требует проведения детального исследования условий существования и технологических приемов управления их характеристиками (количество, размер, морфология) для обеспечения максимального повышения комплекса свойств стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа литературных данных о технологических принципах управления формированием НВ в углеродистых и низколегированных сталях для повышения их коррозионной стойкости в водных средах установлены ключевые технологические параметры ковшовой обработки стали, обеспечивающие не только низкую загрязненность НВ, но и формирование их благоприятной морфологии.

Предложены технологические приемы ковшовой обработки для обеспечения низкой загрязненности стали НВ и их благоприятного химического состава, приводящие к образованию оксидной составляющей включений округлой формы.

В связи с быстрым развитием металлургических технологий количество новых типов комплексных НВ в стали постоянно увеличивается, что требует проведения детальных исследований условий существования и технологических приемов управления их характеристиками (количество, размер, морфология) для обеспечения максимального повышения комплекса свойств стали.

2. Зайцев, А. И. Природа и механизмы образования в стали коррозионно-активных неметаллических включений. Пути обеспечения чистоты стали по этим включениям. : сб. тр. науч.-практ. семинара «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях» / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, С. Д. Зинченко [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2005. — С. 37–51. 3. **Родионова, И. Г.** Новые подходы к повышению эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов и возможности их обеспечения при современном уровне развития металлургических технологий : сб. тр. науч.-техн. конф. «Коррозионные марки сталей в трубной промышленности» / И. Г. Родионова, А. И. Зайцев, О. Н. Бакланова [и др.]. — Таганрог, 2009. — С. 2–17.

4. *Holappa, L.* Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel / *L. Holappa, M. Hamalainen, M. Liukkonen, M. Lind //* Ironmaking and Steelmaking. — 2003. — Vol. 30, № 2. — P. 111–115.

5. *Pires, J. C. S.* Modification of oxide inclusions present in aluminum-alloy steel deoxidized by adding calcium / *J. C. S. Pires, A. Garcia* // Metalurgia and Materials. — 2004. — Vol. 57. — P. 183–189. (https://paperity. org/p/191224278/modification-of-oxide-inclusionspresent-in-aluminum-killed-low-carbon-steel-byaddition).

6. *Coletti, B.* Observation of calcium aluminate inclusions at interfaces between Ca-treated, Al-killed steels and slags / *B. Coletti, S. Vantilt, B. Blanpain, S. Sridhar //* Met. Mater. Trans. B. — 2003. — Vol. 34B. — P. 533–538.

7. Зайцев, А. И. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе MgO-Al₂O₃ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // Металлург. — 2011. — № 2. — С. 50-55.

8. **Зайцев, А. И.** Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе MgO-Al₂O₃ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть II / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // Металлург. — 2011. — № 3. — С. 28-33.

9. **Родионова, И. Г.** Современные подходы к повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, А. И. Зайцев, О. Н. Бакланова [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2012. — 172 с.

10. **Амежнов, А. В.** Особенности и механизмы коррозионного разрушения сталей в различных условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов / А. В. Амежнов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. — 2019. — № 2. — С. 34–42

11. **Родионова, И. Г.** Влияние химического состава и параметров микроструктуры на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей / И. Г. Родионова, М. В. Феоктистова, О. Н. Бакланова [и др.] // Металлург. — 2017. — № 9. — С. 57–62.

12. **Родионова, И. Г.** Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. В. Амежнов [и др.] // Сталь. — 2017. — № 10. — С. 41–48.

13. **Амежнов, А. В.** Влияние химического состава неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей в водных средах, характерных для условий эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов / А. В. Амежнов, И. Г. Родионова, А. И. Зайцев [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. — 2018. — № 3. — С. 81-90. 14. *Amezhnov, A. V.* Effect of chemical composition and microstructure parameters on carbon and low-alloy steel corrosion resistance under oil industry pipeline operation conditions / *A. V. Amezhnov, I. G. Rodionova, A. I. Batsalev* [et al.] // Metallurgist. — 2019. — Vol. 62, № 9/10. — P. 1030–1038. DOI: 10.1007/s11015-019-00750-w.

15. **Rodionova, I. G.** The role of nonmetallic inclusions in accelerating the local corrosion of metal products made of plain-carbon and low-alloy steels / *I. G. Rodionova, O. N. Baklanova, G. A. Filippov, I. I. Reformatskaya //* Metallurgist. $-2005. - N \le 4. - P. 125-130.$

16. **Филиппов, Г. А.** Коррозионная стойкость стальных трубопроводов / Г. А. Филиппов, И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова [и др.] // Технология металлов. — 2004. — № 2. — С. 24-27.

17. **Реформатская, И. И.** Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей / И. И. Реформатская, И. Г. Родионова, Ю. А. Бейлин [и др.] // Защита металлов. — 2004. — Т. 40, № 5. — С. 498-504.

18. **Реформатская, И. И.** Роль неметаллических включений при коррозии трубных сталей в нефтепромысловых средах / И. И. Реформатская, Ю. А. Бейлин, Л. Нисельсон, И. Г. Родионова // Научно-практический вестник ЮКОС. — 2003. — № 8. — С. 3-6.

19. **Реформатская, И. И.** Оценка стойкости низкоуглеродистых трубных сталей при коррозии в условиях теплотрасс / И. И. Реформатская, А. Н. Подобаев, Г. М. Флорианович, И. И. Ащеулова // Защита металлов. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 8–13.

20. **Родионова, И. Г.** К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах их влияния на коррозию: сб. тр. научно-практического семинара «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. И. Зайцев [и др.]. — М.: Металлургиздат, 2005. — 182 с.

21. **Зайцев, А. И.** Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2015. — 276 с.

22. Zinchenko, S. D. Development of recommendations on making tube steels produced at the severstal' combine cleaner with respect to corrosion-active nonmetallic inclusions / S. D. Zinchenko, A. M. Lamukhin, M. V. Filatov [et al.] // Metallurgist. $-2005. - N_{\rm e} 4. - P. 131-137.$

23. *Аксельрод, Л. М.* Комплексный подход к вопросу повышения стойкости футеровок сталеразливочных ковшей / *Л. М. Аксельрод, Е. М. Сладков, С. А. Дзярский // Металл и литье* Украины. — 2012. — № 10. — С. 35-39.

24. **Jo**, **S.** Thermodynamics on the formation of spinel $(MgO \cdot Al_2O_3)$ inclusion in liquid iron containing chromium / S. Jo, B. Song, S. Kim // Met. Mater. Trans. B. -2002. Vol. 33B. -P. 703–709.

25. **Park**, **J**. **H**. Formation mechanism of spinel-type inclusions in high-alloyed stainless steel melts / J. H. *Park* // Met. Mater. Trans. B. — 2007. — Vol. 38, № 4. — P. 657–663.

26. **Osio, A. S.** The effect of solidification on the formation and growth of inclusions in low carbon steel welds / A. S.

Osio, S. Liu, D. L. Olson // Material Science Engineering A. — 1996. — Vol. 221. — P. 122–133.

27. *Yang, Sh.* Formation and modification of MgO–Al₂O₃-based inclusions in alloy steels / *Sh. Yang, Q. Wang, L. Zhang* [et al.] // The Minerals, Metals & Materials. Society and ASM International, 2012. DOI: 10.1007/s11663-012-9663-1.

28. **Амежнов, А. В.** Влияние химического и фазового состава неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей в водных средах, характерных для условий эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов / *А. В. Амежнов, И. Г. Родионова* // Металлург. — 2019. — № 7. — С. 60-67.

29. *Zhang, T.* Effect of Ti content on the characteristics of inclusions in Al–Ti–Ca complex deoxidized steel / *T. Zhang, Ch. Liu, J. Qiu, X. Li, M. Jiang //* ISIJ International. – 2017. – Vol. 57, № 2. – P. 314–321.

30. **Зайцев, А. И.** Современные проблемы развития металлургических технологий массовых высококачественных сталей / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // Перспективные материалы. — 2011. — № \$13. — С. 322-332.

31. **Семернин, Г. В.** Исследование и разработка эффективных технологий ковшовой обработки сталей для труб нефтепромыслового назначения / Г. В. Семернин : дис. ... канд. техн. наук. — МИСиС, 2012. — 156 с.

32. *Jung, In-Ho.* Computer applications of thermodynamic databases to inclusion engineering / *In-Ho Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton //* ISIJ International. — 2004. — Vol. 44. — P. 527–536. ■

Получено 25.06.19 © А. В. Амежнов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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 (А4) 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 Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «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.
- 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 aдресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. 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, adress and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Exel diagrams), introdused into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.
- 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

ABSTRACTS

UDC 621.746.047:669.054.2

Design and calculation methods for refractory equipment varietal CCM tundish

Vdovin K. N., Tochilkin Vasily V., Filatova O. A., Tochilkin Victor V. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 3–7.

The article discusses the equipment, installed in the casting chamber tundish of continuous casting machines (CCM). Improving the equipment provides an effective formation of the metal flows and creates conditions for the improvement of its quality. In work are considered the questions connected to an estimation of serviceability of partitions and thresholds of intermediate ladles of the CCM. As criteria of serviceability of these devices were accepted: durability, absence cavitations, and condition on which the speed of steel on border undressed metal - slag should be less admitted. Dependences for account of forces, working on the device, and speeds of movement of steel on border undressed metal – slag were received analytically on the basis of known expressions of the mechanics of a liquid both gas. Ill. 5 Ref. 18.

Key words: continuous casting machine (CCM), tundish, metal flows, modeling.

UDC 666.762.16

Aluminosilicate lightweight materials based on cracked clay of the Angren field of Uzbekistan

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Zufarov M. A., Mansurova E. P., Urazaeva E. M., Arushanov G. M. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 8–12.

The possibility of using crack clay of the Angrenskoye field for the production of lightweight refractories has been studied. The phase composition and properties of the initial raw materials and compositions based on them are determined. It has been shown that the optimal combination of physicotechnical properties (compressive strength 7–10 MPa, apparent density 1,1-1,2 g/cm³) is possessed by samples of lightweight refractory products based on crack clay containing 20–40 wt. % black carbonaceous clay with a fading additive in the form of coke. Ill. 7. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: lightweight refractories, mullite, cristobalite.

UDC 666.762.81:620.22-419.8]:621.3.035.2

Experimental and numerical study of the formation of thermophysical characteristics of carbon composite materials. Part 2. Numerical analysis of the performance of a refractory carbon composite material

Kolesnikov S. A., Kim L. V., Dudin V. R. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 13–22.

The warming carbon, refractory parts, and thermal properties of the material temperature from 300 to 2500 K were investigated. The discrete heterogeneous surface about many warmup mechanism of reinforced carboncarbon composite material (CCCM) with a fast heating of details was identified. A numerical analysis of the stress state of the part, which is considered as a consequence of the constraint of deformation of the heated parts of the part by relatively cold fragments, was carried out taking into account tests of carbon materials in the range from 300 to 3000 K. Safety factor levels in various parts of the part are found. It is shown that an additional increase in heat resistance as one of the component characteristics of the complex concept of refractoriness of a part from CCCM is associated with high thermal conductivity of 1D-reinforced structure rods. Ill. 7. Ref. 26.

Key words: carbon-carbon composite material (CCCM), structural graphite, discretely-heterogeneous mechanism of thermal conductivity, surface reinforced parts, radioisotope generator, housing heat radiating heat source (TZK RIT).

UDC 666.762.8:66.02

Analysis of emergence, characterization and methods of imagining technological defects in ceramic composites with SiC-matrix obtained by liquid-phase silicification

Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 23–33.

The main technological defects typical for with SiC-matrix obtained by liquid-phase siliconization are formulated (bulk and ceramic-matrix composites (CMC) surface CMC segmentation, heterogeneity of the siliconization process, degradation of carbon and SiC fibers from Si melt, the presence of microcracks, open and closed pores, internal cracking and expansion of the final CMC). The causes of their occurrence are analyzed and it is shown that most of the defects are the result of complex physicochemical and thermophysical phenomena accompanying the basic modifications of this technology. Practical recommendations are formulated for the main technological defects to prevent them or minimize their impact on the operational characteristics of the final material. The need for special studies to optimize the composition of semi-finished products and the modes of all stages of the technological process with the aim of obtaining CMC with the minimum defect and the highest performance properties is shown. Ill. 10. Ref. 31.

Key words: ceramic-matrix composites (CMC), polymer composites, carbon-carbon composite material (CCCM), liquid phase silicification processes, carbonization processes, reinforcing fibers, technological defects, protective coating.

UDC 666.3-187:661.665.1]:546.77 Preparation of structural ceramics in the MoSi₂-SiC-ZrB₂ system by free sintering

Markov M. A., Ordanyan S. S., Vikhman S. V., Perevislov S. N., Krasikov A. V., Bykova A. D., Staritsyn M. V. // New Refractories. — 2019. — No 9. — P. 34–37.

The technological modes of obtaining ceramics based on $MoSi_2$, hardened by SiC and ZrB_2 , which have enhanced physicomechanical properties (relative density $\geq 99,1$ %, bending strength 480 MPa), were investigated and experimentally substantiated. The developed composite materials can be recommended for the creation on their basis of functional structural ceramics working at
elevated temperatures in an oxidizing environment. Ill. 3. Ref. 11. Tab. 3.

Key words: molybdenum disilicide, silicon carbide, sintering, heat resistance.

UDC 666.3-187:666.762.5]:546.654 Synthesis of LaB₆–ZrB₂ powder mixture by borothermal reduction of La(OH)₃ and ZrO(OH)₂ co-precipitated in a boron suspension

Nesmelov D. D., Kozhevnikov O. A., Vikhman S. V., Novoselov E. S., Shatalkina I. V. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 38–43.

The eutectic composition powder mixture was synthesized in the LaB₆–ZrB₂ system by borothermal reduction of a mixture of La(OH)₃ and ZrO(OH)₂ in vacuum at isothermal holding temperatures from 1200 to 1600 °C. A mixture of hydroxides was obtained by co-precipitation from aqueous solutions of lanthanum and zirconyl nitrates in a suspension of amorphous boron. The effect of boron excess on the phase and elemental composition of a mixture of borides was studied. The dependence of the dispersion of the obtained powders on the synthesis temperature was established. Ill. 5. Ref. 45.

Key words: co-precipitation, borothermal reduction, lanthanum hexaboride, zirconium diboride.

UDC 666.762.93

To the question of the synthesis mechanism of TiN, ZrN and HfN during the combustion of mixtures of aluminum nanopowder with the dioxides TiO₂, ZrO₂ and HfO₂

Root L. O., Ilyin A. P., Konovchuk T. V. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 44–48.

The synthesis technology of titanium, zirconium, and hafnium nitrides involves the combustion of mixtures of aluminum nanopowder (NPAl) with the corresponding dioxides in air, which contradicts thermodynamic calculations: nitrides in the presence of oxygen must be oxidized and converted to oxides. The synthesis of nitrides in air is a new direction in the technology of refractory nitrides. The proposed technology uses air nitrogen, the synthesis occurs at atmospheric pressure with free access of air. No complicated equipment is required and minimal energy consumption: after initiation, the synthesis proceeds spontaneously (exo effect). When mixtures of NPAl with dioxides are burned in air, they are reduced to metals: titanium, zirconium and hafnium, or to suboxides, and subsequent nitriding proceeds under conditions of reduced oxygen chemical activity. Ill. 3. Ref. 22. Tab. 4.

Key words: combustion synthesis, aluminum nanopowder (NPAl), metal nitrides, combustion in air, non-pyrophoricity, air nitrogen.

UDC 666.3:549.632]:544.478 Cordierite ceramics technology for catalyst production

Vanchurin V. I., Fedotov A. V., Belyakov A. V., Petrov A. Yu. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 49–54.

The effect of the composition of the charge and the conditions of the technology on the synthesis of cordierite ceramics from Russian raw materials is investigated. The structure, porosity, density, and basic thermomechanical properties of cordierite ceramics using x-ray phase and petrographic analyzes were studied. Material containing

85–87 wt. % cordierite, satisfying the requirements for the manufacture of large-format parts for catalysts was received in industrial conditions. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 2. **Key words:** cordierite ceramics, catalytic elements, permeable pores, macroporous structure, LTEC.

UDC 666.3-187:666.762.11

Young's modulus of corundum ceramics sintered from powders with a core-shell structure synthesized by iodine transport

Bogdanov S. P., Kozlov V. V., Shevchik A. P., Dolgin A. S. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 55–58.

An experimental study of the effect of preliminary synthesis by the iodine transport method of ceramic powders having a core-shell structure on apparent density, open porosity, elastic modulus, and sound propagation velocity of corundum ceramics sintered at various temperatures. was made. Ill. 1. Ref. 7. Tab. 3.

Key words: corundum ceramics, elastic modulus, speed of sound, corundum, iodine transport, sintering of ceramics.

UDC 544.473]:577.352.4

Development of a membrane using process combustion for the process of hydrocarbon dehydrogenation

Uvarov V. I., Alymov M. I., Loryan V. E., Kapustin R. D., Fedotov A. S., Tsodikov M. V. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 59–62.

A porous catalytically active membrane based on α -Al₂O₃ has been synthesized. For the synthesis of the membrane, powdered additives of the eutectic composition of magnesium oxide and silicon carbide were introduced into the initial Al₂O₃ powder using compression at a pressure of 30 to 90 MPa and sintering at 1350 °C. To impart catalytic properties to the synthesized membrane, up to 10% Fe₂O₃-Cr₂O₃ was added to the mixture. Dehydrogenation of butylene to butadiene on an α -Al₂O₃-based membrane with selective removal of hydrogen from the reaction zone increased the productivity of 1,3-butadiene from 16,5 to 20,6 l/(h·g_{act.comp}) with the degree of extraction of ultrapure hydrogen ~ 15 %. Ill. 5. Ref. 12.

Key words: ceramics, ceramics, nanoparticles, dehydration, dehydrogenation, membrane, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

UDC 669.14:620.193

Technological principles of controlling the formation of non-metallic inclusions in carbon and low alloy steels to increase their corrosion resistance in aqueous media

Amezhnov A. V. // New Refractories. — 2019. — No 8. — P. 63–69.

The analysis of literature data on the technological principles of controlling the formation of non-metallic inclusions in carbon and low alloy steels to increase their corrosion resistance in aqueous media is carried out. The key technological parameters of the ladle processing of steel are summarized, providing not only low pollution by non-metallic inclusions, but also the formation of non-metallic inclusions of favorable morphology. Ill. 2. Ref. 32. **Key words:** non-metallic inclusions, steel smelting, afterfurnace treatment, lining, evacuation, continuous casting, corrosion resistance, aluminum-magnesium spinel, LTEC.

72