



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

1

ЯНВАРЬ 2020



МАГНЕЗИТ
вместе создавать

23–24 АПРЕЛЯ
2020 ГОДА

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛЫ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магnezит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatiss GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров»,
ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод»,
ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод»,
Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК»,
VGH Viktoria Garten, Поссель Эрцконтор ГмбХ», Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG,
ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект»,
ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат»,
ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
БОРЗОВ Д. Н.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОВ В. Н.	EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДАВИДОВ С. Я.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ФИЛОНОВ М. Р.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕВЧИК А. П.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ШЕШУКОВ О. Ю.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛУКИН Е. С.	ЮРКОВ А. Л.	
МОЖЖЕРИН В. А.		

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 27.12.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Сухарев С. В., Заболотский А. В., Котровский П. В., Турчин М. Ю. Влияние конструкции металлоприемника слывовых МНЛЗ на движение потока в промежуточном ковше при отклонении струи металла от требуемого положения. Часть III. Результаты исследования.....5

Юрков А. Л., Малахо А. П., Авдеев В. В. Углеродные футеровочные катодные материалы для получения алюминия электролизом — вопросы совершенствования свойств.....9

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Тимофеева А. С., Базарова М. С., Морозова Н. А. Подбор огнеупора для воронки стакана-дозатора при непрерывной разливке стали.....14

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Михалицин А. А., Михалицина О. В., Катаев А. В. Решение проблемы очистки автоклавов для выращивания синтетического кварца.....17

ТЕПЛОТЕХНИКА

Сидняев Н. И., Белкина Э. В. О влиянии гиперзвукового потока на скорость оплавления теплозащитной поверхности в условиях разрушения.....20

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Обзорная статья

Пивинский Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов.....28

Беляков А. В. Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 3. Спекание заготовок без внешнего давления.....39

Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Шумейко В. Н., Борисенко О. Н. Структурно-фазовые изменения динаса в прокалочных печах коксового производства.....51

Сметкин А. А., В. Г. Гилёв, Каченюк М. Н., Вохмянин Д. С. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость.....57

Хашковский С. В., Перевислов С. Н. Синтез жаростойких бескислородных покрытий в системе Nb–Cr–Mo–Si–B из композиций, модифицированных халькогенидными соединениями тугоплавких металлов IV–VIa групп.....63

Хорев В. А., Румянцев В. И., Пономаренко Г. А., Осмаков А. С., Фищев В. Н. Трибологические свойства пиролизического углерода в условиях высокоскоростных испытаний.....71

Abstracts.....77

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Sukharev S. V., Zabolotsky A. V., Kotrovsky P. V., Turchin M. Yu. The effect of the design of the metal receiver slab continuous casting machine on the movement of metal in the intermediate ladle when the metal stream deviates from the desired position. Part III. Research results.....5

Yurkov A. L., Malakho A. P., Avdeev V. V. Carbon lining cathode materials for producing aluminum by electrolysis — issues of improving properties.....9

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Timofeeva A. S., Bazarova M. S., Morozova N. A. Selection of a refractory for the funnel of the dispenser glass during continuous casting of steel.....14

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Mikhailitsin A. A., Mikhailitsina O. V., Kataev A. V. The solution to the problem of cleaning autoclaves for growing synthetic quartz.....17

HEAT ENGINEERING

Sidnyaev N. I., Belkina E. V. On the influence of hypersonic flow at the speed of a reflow heat-proof surface in terms of destruction.....20

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Review article

Pivinskii Yu. E. Cement free castable. Part 3. Highly dispersed types of silica as effective components of castable.....28

Belyakov A. V. High-density micro- and nanogranular ceramics. Transition of open pores to closed ones. Part 3. Sintering of workpieces without external pressure.....39

Logvinkov C. M., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Shumeyko V. N., Borisenko O. N. Structural-phase changes of dinas in calcining furnaces of coke production.....51

Smetkin A. A., Gilev V. G., Kachenyuk M. N., Vokhmyanin D. S. Obtaining porous titanium carbosilicide and its heat resistance.....57

Khashkovsky S. V., Perevislov S. N. Synthesis of heat-resistant oxygen-free coatings in the Nb–Cr–Mo–Si–B system from compositions modified with chalcogenide compounds of refractory metals of groups IV–VIa.....63

Khorev V. A., Romyantsev V. I., Ponomarenko G. A., Osmakov A. S., Fischev V. N. Tribological properties of pyrolytic carbon in high-speed tests.....71

Abstracts.....77

С. В. Сухарев¹ (✉), К. Т. Н. А. В. Заболотский², П. В. Котровский³,
К. Т. Н. М. Ю. Турчин³

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 621.746.047.001.57

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА СЛЯБОВЫХ МНЛЗ НА ДВИЖЕНИЕ ПОТОКА В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ ПРИ ОТКЛОНЕНИИ СТРУИ МЕТАЛЛА ОТ ТРЕБУЕМОГО ПОЛОЖЕНИЯ. Часть III. Результаты исследования*

Статья посвящена оценке влияния конструкции металлоприемника в промежуточном ковше большой вместимости слабовых МНЛЗ на снижение турбулентности потоков при отклонении струи металла в процессе разливки от требуемого положения. Приведены результаты компьютерного моделирования встречающихся в производственной практике вариантов смещения струи металла из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш от целевой точки ввода. Проведено сравнение распределения потоков металла в промежуточном ковше с разными конструкциями металлоприемников. Даны рекомендации по снижению турбулентности потоков для рассмотренных случаев.

Ключевые слова: МНЛЗ, промежуточный ковш, металлоприемник, неметаллические включения (НВ), турбулентность, защитная труба, смещение струи металла.

В настоящей работе моделирование потоков жидкой стали было проведено при наличии в промежуточном ковше только металлоприемника. В литературе встречается значительное количество работ, в которых моделирование (физическое и/или математическое) выполняют при наличии в промежуточном ковше дополнительных объектов, влияющих на характер движения потоков в объеме промежуточного ковша: перегородок различных типов, в том числе с отверстиями для перетока, продувочных порожков и их различных комбинаций. При этом, как правило, повышенное внимание уделяется не конструкции металлоприемника, а взаимному расположению перегородок и порожков, комбинации их количества, распределению и форме отверстий в них, режимам продувки и т. д. Однако металлоприемник является первым объектом конструкции промежуточного ковша на пути падающей струи жидкой стали, и именно он су-

щественно влияет на серийность непрерывной разливки. После наполнения промежуточного ковша расплавом до рабочего уровня и перехода струи, формируемой погружаемой трубой, в затопленный режим размеры металлоприемника и расположенный непосредственно над ним объем расплава фактически определяют границы так называемой «приемной зоны» промежуточного ковша. Очень важно максимально снизить турбулентность падающей струи металла уже в приемной зоне промежуточного ковша, обеспечив дальнейшее движение потока в объеме промежуточного ковша до сталевыпускных отверстий за время, достаточное для удаления (всплытия и ассимиляции шлаком) неметаллических включений (НВ). Это время определяют два параметра: скорость движения потока и его траектория. По нашему мнению, перегородки и пороги (в том числе с продувкой) являются в этом отношении полезными, но второстепенными устройствами управлением потоками стали в промежуточном ковше, и целесообразность их применения необходимо рассматривать и моделировать непосредственно для каждого конкретного случая. Конструкция металлоприемника становится определяющей сразу для двух направлений разливки: с точки зрения технологии — это обеспечение требуемой серийности разливки, с точки зрения качества стали — это способствование удалению НВ [1].

* Окончание. Части I и II статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 11 и 12 за 2019 г.



С. В. Сухарев

E-mail: ssuharev@magnezit.com

В данной — завершающей — части работы рассмотрен вариант наиболее значительного отклонения защитной трубы от вертикального положения (см. рис. 1, *е* статьи [2]). В моделируемой ситуации наименее желательным с точки зрения снижения турбулентности расплава стало использование металлоприемника с прямыми стенками без крышки при значительном наклоне трубы сразу в двух плоскостях (т. е. при падении струи в угол изделия). Этот вариант показал максимальную скорость выхода расплава из рассмотренных конструкций металлоприемников для всего изученного перечня вариантов смещения струи металла — до 4,5 м/с (рис. 1). Из рис. 1, *а*, *б* видно, что отражение струи из угла металлопри-

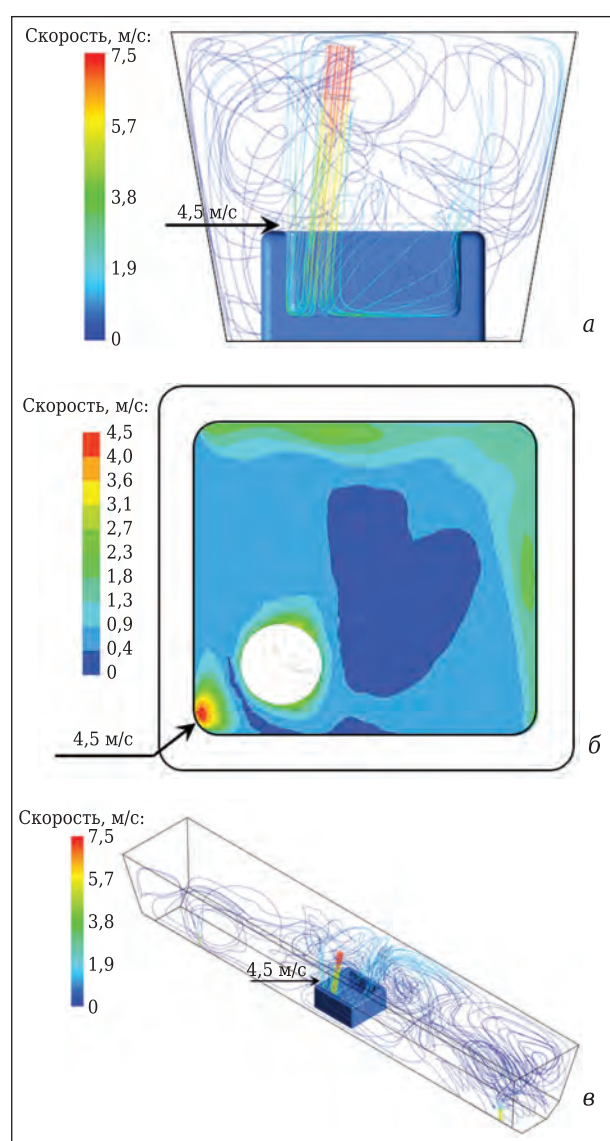


Рис. 1. Движение потоков металла при расположении защитной трубы (см. рис. 1, *е* статьи [2]) для металлоприемника № 1 (с прямыми стенками без крышки): *а* — поперечный разрез промежуточного ковша в приемной зоне; *б* — плоскость выхода потоков из металлоприемника; *в* — промежуточный ковш в аксонометрии

емника идет вверх (достигая максимальной скорости 4,5 м/с), а также по дну изделия с выходом вдоль противоположных от этого угла стенок металлоприемника также с высоким диапазоном скоростей (см. рис. 1, *в*). В результате помимо нарушения режима движения расплава в промежуточном ковше в целом в области с высокими скоростями в металлоприемнике будет иметь место существенный износ огнеупора за счет механического воздействия стального потока.

На рис. 2 и 3 показано распределение скоростей для металлоприемников № 2 и № 3 с прямыми стенками с крышкой и с волнообразным профилем внутренней поверхности (см. рис. 1, *е* статьи [2]). Сравнение рис. 1–3 показывает преимущества формы металлоприемника № 3 с точки зрения снижения турбулентности в объеме изделия: этот металлоприемник имеет наиболее спокойный режим выхода расплава без возникновения застойных зон в объеме промежуточного ковша. Как показало проведенное моделирование, застойные зоны наиболее часто возникают в объеме промежуточного ковша, оборудованного металлоприемником № 1 с прямыми стенками. Такая ситуация привела к расчетному увеличению среднего времени пребывания металла в промежуточном ковше при любом отклонении защитной трубы

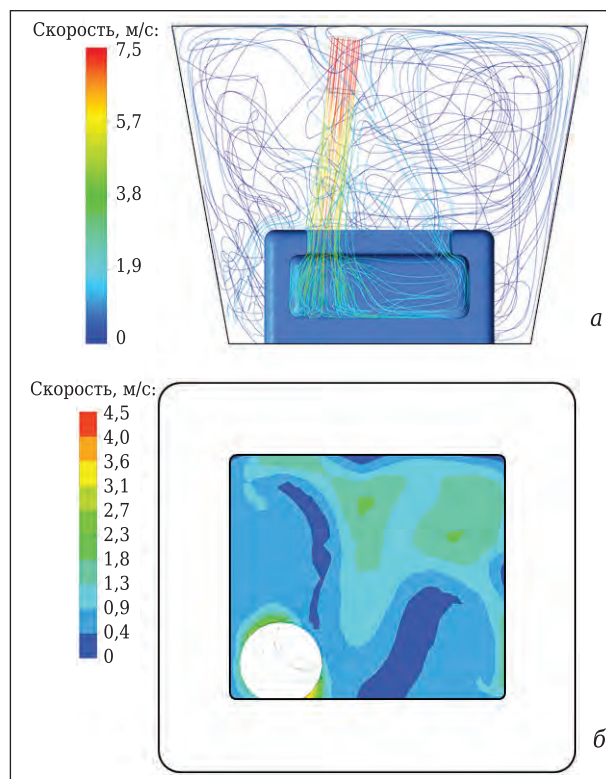


Рис. 2. Движение потоков металла при расположении защитной трубы (см. рис. 1, *е* статьи [2]) для металлоприемника № 2 (с прямыми стенками с крышкой): *а* — поперечный разрез промежуточного ковша в приемной зоне; *б* — плоскость выхода потоков из металлоприемника

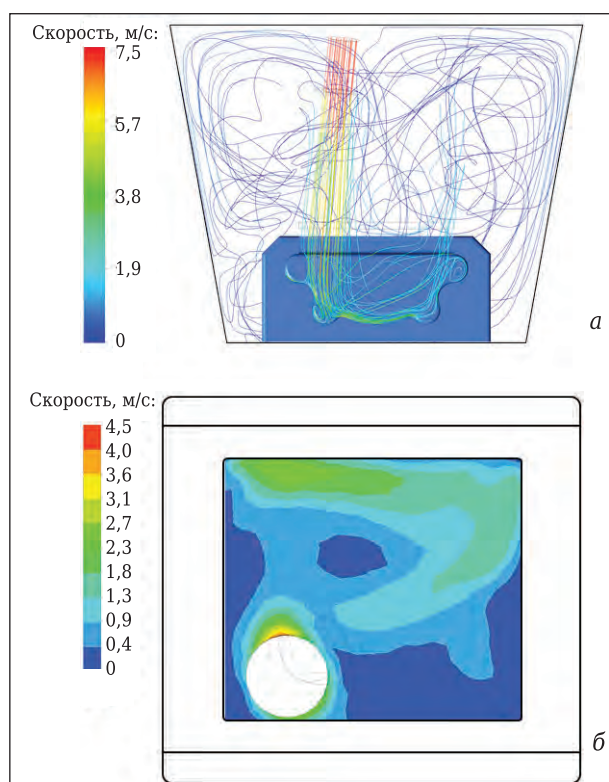


Рис. 3. Движение потоков металла при расположении защитной трубы (см. рис. 1, е статьи [2]) для металлоприемника № 3 (с волнообразным профилем внутренней поверхности): а — поперечный разрез промежуточного ковша в приемной зоне; б — плоскость выхода потоков из металлоприемника

от оптимального положения (вертикального, совмещенного с геометрическим центром металлоприемника), что показано на гистограммах для всех рассмотренных случаев позиционирования защитной трубы (см. рис. 1, е статьи [2]). Однако для промежуточного ковша с металлоприемником № 1 такие результаты являются следствием нарушения нормального режима движения металла в объеме промежуточного ковша, что не повышает эффективность удаления НВ.

Изучение результатов моделирования показывает, что для рассмотренных условий металлоприемник № 3 с волнообразным профилем внутренней поверхности создает наиболее благоприятные условия для удаления НВ в промежуточных ковшах большой вместимости слабовых МНЛЗ, соответствуя концепции «чистая сталь» [3]. По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- в конструкции металлоприемников важным элементом является наличие крышки по периметру стенок изделия (рис. 4); этот конструктивный элемент позволяет эффективно отражать поднимающиеся вдоль стенки металлоприемника потоки в объем изделия, снижая тем самым турбулентность стального расплава уже в самом металлоприемнике;

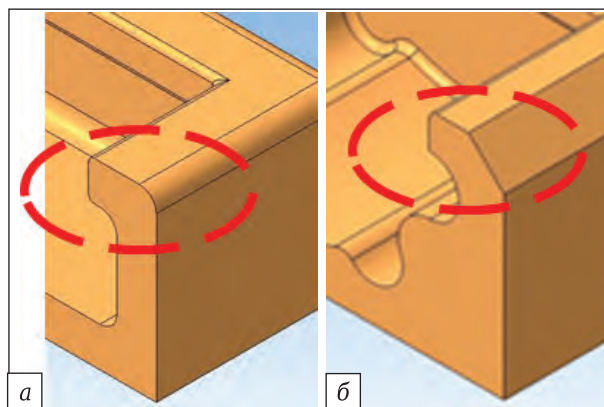


Рис. 4. Варианты исполнения крышки в верхней части стенки металлоприемника: а — изделие с прямой стенкой; б — изделие с волнообразным профилем внутренней поверхности

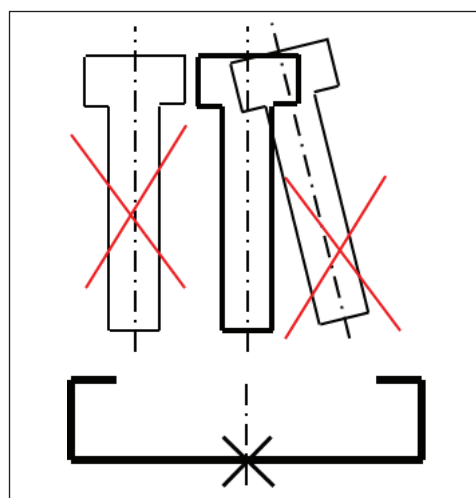


Рис. 5. Защитная труба — важный элемент непрерывной разливки, требующий правильного позиционирования относительно металлоприемника

- конструкция металлоприемника с волнообразным профилем внутренней поверхности обеспечивает существенное снижение турбулентности струи металла даже в случае значительных отклонений защитной трубы от стандартного положения;

- при отсутствии отклонений в положении защитной трубы, а также при одинаковых вариантах отклонений в зависимости от конструкции металлоприемника скорости выхода металла из изделия, а также средние длины траектории пути в промежуточном ковше могут различаться в 1,5–2 раза;

- несмотря на результаты моделирования, показывающие преимущества металлоприемника с волнообразным профилем внутренней поверхности при значительных отклонениях защитной трубы от стандартного положения, основной рекомендацией, преследующей цель получения стабильных и удовлетворяющих потребителя резуль-

татов (с точки зрения эффективности удаления НВ), является строгое позиционирование защитной трубы (рис. 5) как важного элемента разливки, влияющего на движение потоков металла в металлоприемнике и промежуточном ковше в целом.

Библиографический список

1. **Сухарев, С. В.** Влияние конструкции металлоприемника слябовых МНЛЗ на движение потока в промежуточном ковше при отклонении струи металла от требуемого положения. Часть I. Постановка задачи / С. В. Сухарев, А. В. Заболотский, П. В. Котровский, М. Ю. Турчин // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 11–14.

2. **Сухарев, С. В.** Влияние конструкции металлоприемника слябовых МНЛЗ на движение потока в промежуточном ковше при отклонении струи металла от требуемого положения. Часть II. Методика моделирования / С. В. Сухарев, А. В. Заболотский, П. В. Котровский [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С. 3–6.

3. **Аксельрод, Л. М.** Производство чистой стали и современные огнеупорные технологии / Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев, С. В. Сухарев, А. В. Заболотский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 3–11. ■

Получено 04.09.19

© С. В. Сухарев, А. В. Заболотский, П. В. Котровский, М. Ю. Турчин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CIMTEC 2020 — 15-й конгресс керамики

15–23 июня 2020 г.
г. Монтекатини-Терме, Италия



Тематика

- ▶ Достижения в области обработки и производства высокоэффективной керамики и композитов
- ▶ Количественная оценка микроструктуры с использованием различных методов анализа и компьютерной обработки данных
- ▶ Иммитационное моделирование и тестирование механических и термомеханических свойств пористой керамики, покрытий и композитов
- ▶ Высоко- и сверхвысокотемпературная керамика и композиты для использования в экстремальных условиях
- ▶ Достижения в наноразмерных тройных карбидах, нитридах и боридов (MAX / МАВ-фазы) и их производных (MXenes)
- ▶ Успехи в функциональных материалах, используемых для сбора и хранения солнечной энергии
- ▶ Керамические тонкие пленки и покрытия для защитных, трибологических и многофункциональных применений
- ▶ Пористая керамика для защиты окружающей среды, энергетики и передовых технологических процессов
- ▶ Успехи в исследовании электрокерамики
- ▶ Материалы и требования к следующим поколениям электрохимических систем для сохранения солнечной энергии
- ▶ Твердоокисные топливные элементы: проблемы материалов и технологий
- ▶ Системы неорганических материалов для современной фотоники
- ▶ Разработка и применение функциональных прозрачных проводящих и полупроводниковых оксидов
- ▶ Геополимеры, неорганические полимеры и устойчивые материалы
- ▶ Наука и технология силикатной керамики
- ▶ Огнеупорные материалы для удовлетворения текущих и будущих потребностей
- ▶ Наука и техника новых сверхпроводников

<http://2020.cimtec-congress.org/>

Д. т. н. А. Л. Юрков (✉), к. х. н. А. П. Малахо, В. В. Авдеев

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

УДК 666.762.81:621.3.035.56]:621.357.1

УГЛЕРОДНЫЕ ФУТЕРОВОЧНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ — ВОПРОСЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ

Приведены сведения о совершенствовании углеродных катодных футеровочных материалов для получения алюминия электролизом, а также вопросы материаловедения и технологии углеродных катодных материалов.

Ключевые слова: углеродные катодные футеровочные материалы, получение алюминия электролизом, электролизер.

ВВЕДЕНИЕ

Подину электролитической ванны выкладывают углеродными катодными блоками, на которые подается отрицательный потенциал. Подина выполняет две функции: является емкостью (стаканом, ванной) металлургического агрегата, в которой поддерживаются определенные уровни металла и электролита, и является катодом, на поверхности которого происходит электрохимическая реакция восстановления алюминия.

С начала промышленного производства алюминия по методу Эру – Холла идет непрерывное совершенствование подины электролитической ванны. Материалом углеродных подин первых электролитических ванн были металлургический кокс, нефтяной кокс и смолистое связующее [1]. Материал был неформованным, т. е. набивался в подину в виде пластичной набивной массы. Первые предварительно обожженные углеродные подовые блоки появились в 1920 г. [1]. В 1927 г. впервые в пазы подовых блоков методом заливки расплавленным чугуном были заделаны стальные блюмсы (токоподводы).

Производители углеродных подовых блоков улучшают их характеристики. Подовые блоки увеличиваются в размере, меняются их форма и состав, совершенствуются свойства. Раньше углеродные подовые блоки были составными с размерами короткой части 1–1,2 м и ее длиной

1,8–2,2 м; теперь больше используют сплошные подовые блоки длиной до 3,8 м (рис. 1). Ширина блоков увеличилась до 0,7 м, а высота меняется в пределах от 0,4 до 0,55 м; изменилась также форма паза (рис. 2). В настоящее время подовый блок представляет собой весьма массивную конструкцию, масса блока иногда превышает 1 т.

Как правило, производители углеродных катодных материалов имеют в ассортименте следующие составы: антрацит + 30, 75–80 или 100 % графита [1, 2] и графитированные блоки. Для снижения электросопротивления и энергетических потерь используют графитированные подовые блоки. Существуют графитированные подовые блоки из изотропного и игольчатого кокса, а так-

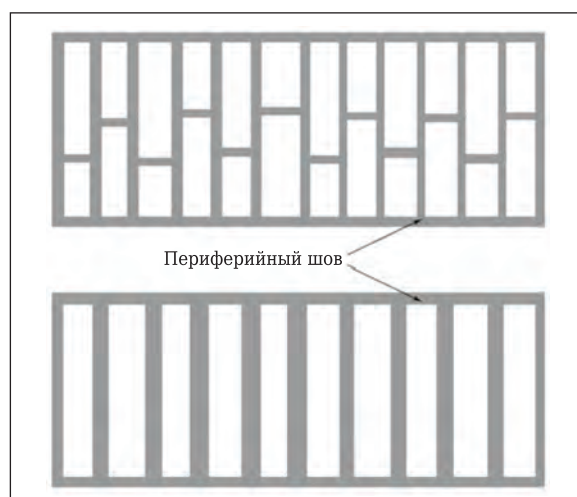


Рис. 1. Подина электролитической ванны из составных и сплошных углеродных подовых блоков

✉
А. Л. Юрков
E-mail: and-yur@mail.ru

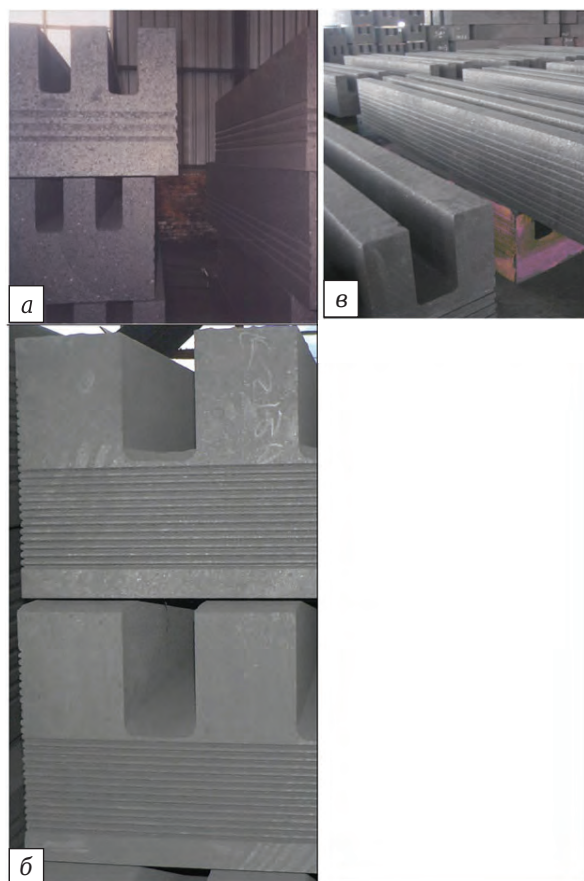


Рис. 2. Виды и форма паза (а, б, в) углеродных подовых блоков

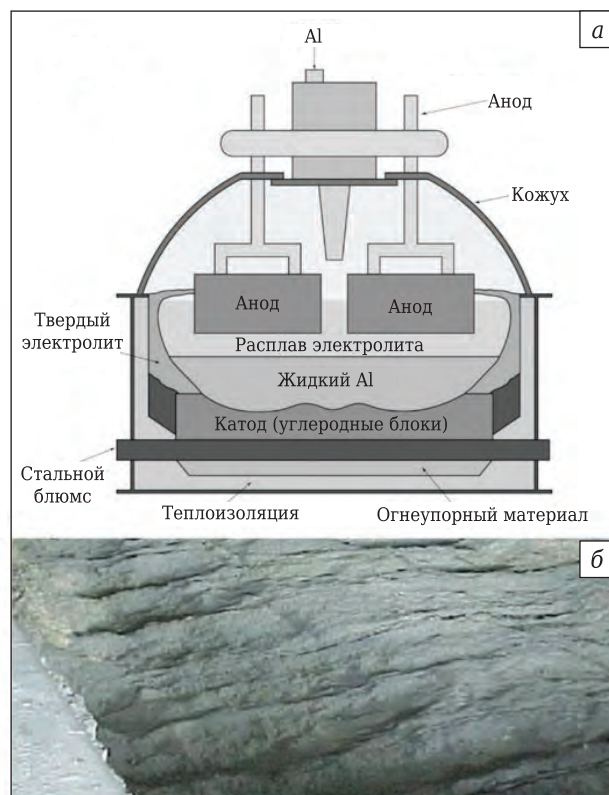


Рис. 3. Примеры износа подовых блоков: а — W-образный износ блоков в электролизере; б — фотография износа

же блоки с одной или двумя пропитками. Общеизвестен один из недостатков графитированных подовых блоков (рис. 3), которые больше подвержены износу. История нанесения защитных покрытий на основе диборида титана (и других тугоплавких соединений) насчитывает не менее 30 лет.

Остановимся на некоторых не до конца решенных вопросах в рамках существующих представлений о требованиях к углеродным катодным блокам для технологии Эру – Холла.

ПРОБЛЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Объемные эффекты, происходящие в углеродных катодных блоках в процессе изготовления и службы

Существуют два основных способа формирования углеродных подовых блоков — экструзия и вибропрессование. Несомненным преимуществом экструзии является относительно высокая производительность. Для экструзии необходимо, чтобы количество термопластичного связующего (каменноугольного пека) составляло 21–25 мас. % (сверх 100 %), или 33–35 об. %. При коксовании связующего в материале подового блока образуется пековый кокс в количестве 10–12 мас. %.

Для вибропрессования достаточно 15–20 мас. % связующего, при этом образуется 7–10 % кокса. Гранулометрический состав шихты катодных блоков подобран таким образом, что при обжиге углеродные подовые блоки почти не претерпевают усадки (поскольку каркас структуры составляют крупные зерна). Пористость подовых блоков, полученных методом экструзии, всегда на 5–6 % выше пористости вибропрессованных. При графитации кокса происходит отрицательный объемный эффект — поскольку плотность графита выше плотности кокса, зерно образующегося графита занимает меньший объем, чем исходное зерно кокса. Плотность основных компонентов подовых блоков представлена ниже:

Компонент.....	Каменноугольный пек	Нефтяной кокс	ГКА	ЭКА	Графит
Плотность, г/см ³	1,30–1,33	2,00–2,05	1,70–1,75	1,80–1,86	2,16–2,26

При формировании экструзией в шихту вводят 20–25 % связки (каменноугольного пека), при вибропрессовании 15–20 %. Зерновые составы шихты для производства подовых блоков подобраны так, чтобы усадка заготовок в процессе обжига была минимальна (каркас формируется зернами крупной и средней фракций). Изменение объема при коксовании пека составляет 63–65 %. Увеличение пористости обожженной заготовки подового блока (30, 75, 80 и 100 % графита) за счет коксования связующего при обжиге составляет 5–7 % для вибропрессованных заготовок и 8–9 % для экструдированных. Углеродный подовый

блок (100 % графита) формуют из синтетического графита и 15–20 % связующего (при вибропрессовании) или 20–25 % связующего (при экструзии) и обжигают при 1200 °С. Состав такого блока: 88–93 % графита + 7–12 % пекового кокса.

При графитации заготовок подовых блоков из кокса увеличение пористости (за счет превращения кокса в графит) составляет 4–8 %, суммарно (с учетом графитации пека) 12–18 %. Графитированные подовые блоки имеют большую пористость по сравнению с подовыми блоками после обжига 1200 °С. Именно поэтому производители подовых блоков применяют пропитку графитированных блоков пеком с последующим обжигом.

В процессе службы в электролитических ваннах антрацит в подовых блоках медленно превращается в графит [1]. Механизм графитации неизвестен. Есть предположение, что натрий и другие ионы не могут быть катализаторами графитации при температурах ниже 1000 °С и графитация происходит через образование и разложение карбидов натрия [1, 3]. Однако согласно [4] антрацитовый подовый блок через один год службы в электролизе содержит 25 % графита, а через два года скорость перерождения антрацита в графит может остаться неизменной [5], может замедлиться [6], но процесс не прекращается. Механизм графитации ниже 1000 °С представляет научный интерес.

Плотность графита 2,15–2,25 г/см³, антрацита 1,7–1,86 г/см³. Объемный эффект графитации отрицателен и составляет $\Delta V/V = 77\div 83$ %. Таким образом, в процессе службы углеродных подовых блоков, прошедших термообработку при 1200 °С, будет немного расти пористость за счет медленной графитации коксовой связки и графитации антрацита. Увеличение пористости за счет графитации коксовой связки может составить 1,4–5 %, а за счет графитации антрацита (для подового блока с 30 % графита через два года) до 7 %. Неизвестно, как при этом меняется размер пор. Есть основание полагать, что размер пор увеличивается, соответственно может увеличиваться движение по порам электролита. Процесс имеет и положительную сторону, поскольку электросопротивление подовых блоков в процессе службы снижается [7–9].

Степень графитации

Специалисты по углероду оценивают степень графитации γ углеродных материалов по отношению разности межслоевых отражений вещества с неупорядоченной структурой и определяемого материала к разности межслоевых отражений вещества с неупорядоченной структурой и монокристалла графита [10]:

$$\gamma = \frac{0,344 - \bar{c}/2}{0,344 - 0,335},$$

где 0,344 — межслоевое расстояние вещества с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0,335 — межслоевое расстояние графитового

монокристалла, нм; $\bar{c}/2$ — среднее межслоевое расстояние, нм.

Авторы статьи не нашли в литературе сведений об оценке степени графитации синтетического графита для производства углеродных подовых блоков (как подовых блоков с добавкой графита, так и графитированных). Вероятно, эта характеристика могла быть информативна для графитированных блоков и «полуграфитовых» подовых блоков [11] — подовых блоков из кокса, термообработанных при 2200–2400 °С.

Механика разрушения углеродных подовых блоков

Имеются сведения по определению трещиностойкости и энергии разрушения углеродных подовых блоков. Принималось, что материал углеродных подовых блоков истинно хрупкий и к нему применим анализ разрушений хрупких тел. В общем это не вполне корректно [12]: при разрушении подовый блок ведет себя как упруго-пластичное тело. Согласно [13] трещиностойкость углеродных подовых блоков составляет 0,15 МПа·м^{0,5}. Allard [14] приводит значения трещиностойкости 0,3–1 МПа·м^{0,5} для антрацит-графитовых подовых блоков с тенденцией к понижению для графитированных материалов. С ростом температуры (в пределах рабочей температуры в электролизерах) прочностные характеристики углеродных подовых блоков не ухудшаются [1]. Нет сведений о критическом напряжении инициации трещин и критическом напряжении распространения трещин, которые могли бы быть интересны с научной точки зрения. Однако маловероятно, что для подовых блоков может быть успешно применена модель медленного роста трещин. Очень маловероятно, что знание значений критического напряжения инициации трещин и критического напряжения распространения трещин позволит предсказывать срок службы подовых блоков как с точки зрения сопротивления распространению трещин и разрушению, так и с точки зрения прогнозирования износа подовых блоков.

Образование межслоевых соединений натрия в углеродном материале подовых блоков

Считается [1], что в процессе электролиза натрия внедряется между слоями атомов углерода по реакции $\text{Al} + 3\text{NaF}$ (в электролите) = 3Na (в углероде) + AlF_3 (в электролите). Авторы публикации [1] считают, что изобарно-изотермический потенциал реакции при 1000 °С положителен, однако реакция все-таки идет с образованием интеркаляционных соединений углерода донорного типа C_{12}Na и C_{64}Na .

Не подвергая сомнению существование интеркаляционных соединений натрия и углерода, следует отметить, что существуют и другие возможности для образования этих соединений (в частности, прямое внедрение иона натрия в ре-

шетку углерода), а равновесие реакции смещено в сторону образования исходных продуктов. Вероятно, ион натрия интеркаляционных соединений под действием электрического поля может двигаться по решетке углерода в сторону отрицательного потенциала, т. е. к блумсу. Таким образом, возможно движение натрия между слоями углеродных атомов (с преодолением границ зерен и пор, причем зерна углеродного материала имеют разную природу), но возможно и перемещение расплава электролита по порам под действием капиллярных сил и давлением гидростатического столба алюминия и электролита.

Уточнение задачи о скоростях перемещения иона натрия в разных углеродных материалах подовых блоков ждет своего решения так же, как и уточнение сведений о скоростях перемещения электролита по материалу подового блока в зависимости от размера пор. Следует отметить, что нормы расхода электролита на пуск ванны (т. е. безвозвратные потери на пропитку подины ванны) могут составлять до 15 т.

Натриевое расширение, тест Раппопорта

Существуют две модификации стандартизованного теста на натриевое расширение по ISO 15379-1.2 [15, 16] — с приложением давления и без его приложения. В обоих вариантах на углеродный образец в расплаве электролита и алюминия подается отрицательный потенциал. Фиксируется непрерывное изменение размера образца (рис. 4). Разница в абсолютной величине удлинения значительна; корреляции между значениями удлинения с приложением давления и без его приложения нет. В тестах не учитываются скорость проникновения расплава электролита в образец, пористость и газопроницаемость. Однако можно предположить, что в течение 200 мин расплав электролита полностью пропитывает пористый образец; при этом ионы натрия полностью насыщают зерна углеродного материала.

Вероятно, было бы интересно сопоставить скорость расширения образца со скоростью проникновения электролита в образец. При длине подовых блоков 3,5 м абсолютное удлинение свободно лежащего блока с 30 % графита должно

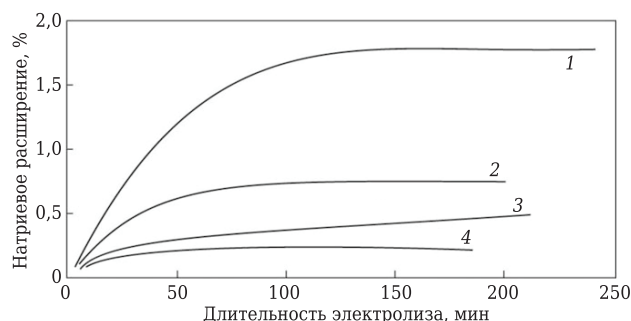


Рис. 4. Результаты измерений натриевого расширения углеродных материалов [15]: 1 — антрацит + 30 % графита; 2 — 100 % графита; 3, 4 — графитированные блоки

достигать 24,5 мм, для блоков со 100 % графита 14 мм, графитированных блоков 3,5–7 мм. При развитии механических напряжений в заделанном с обеих сторон подовом блоке могут зарождаться микротрещины. Вопрос о развитии механических расширений за счет натриевого расширения является, скорее, следствием задачи о скорости проникновения натрия и расплава электролита в материал подовых блоков. Однако вопрос имеет больше научный интерес, чем практический, поскольку практически вопрос решен за счет компенсаторов механических напряжений.

Пористость и размер пор

Алюминиевые компании в требованиях к производителям углеродных подовых блоков ориентируются на пористость; в спецификациях на углеродные подовые блоки значение пористости ограничивают. Технологи углеродного завода следует поддерживать пористость блоков ниже определенного уровня в соответствии со спецификацией свойств, выданной металлургами. Он решает эту проблему путем подбора гранулометрического состава, используя уравнения оптимальных соотношений фракций [17, 18]:

$$Q_i = (d_i/d_{\max})^n \cdot 100; \quad (1)$$

$$Q_i = (d_i/d_{\max})^{0,5} \cdot 100; \quad (2)$$

$$Q_i = [\alpha + (1 - \alpha) (d_i/d_{\max})] \cdot 100 \quad (\alpha = 0,1-0,3); \quad (3)$$

$$Q_i = (d_i^n - d_{\min}^n) / (d_{\max}^n - d_{\min}^n) \cdot 100. \quad (4)$$

Можно подобрать несколько вариантов соотношения фракций трех-четырех фракционных шихт для достижения пористости в отформованном материале 14–16 %. Но размер пор в углеродных подовых блоках будет разным (рис. 5). Отчасти уравнения оптимальных соотношений гранулометрических составов для достижения минимальной пористости прессовок и задача о минимальном размере пор (для зерновых составов) — конкуренты. Для минимальной пористости пространство между крупными зёрнами должно быть заполнено относительно небольшим количеством тонкой фракции, тонкая фракция не образует непрерывную матрицу.

Для того чтобы размер пор в грубозернистых полифракционных материалах был минимален, непрерывной фазой материала должна быть фракция мелких зерен, ее объем должен быть значительным. Мелкие поры могут образоваться также при отрыве тонких зерен от крупных при коксовании связующего в ходе термообработки. В общем, в углеродных катодных блоках доля закрытых пор 4–5 %, доля тупиковых открытых пор невелика и почти вся открытая пористость является проницаемой. По разным оценкам, разумным ограничением для размера пор в углеродных катодных

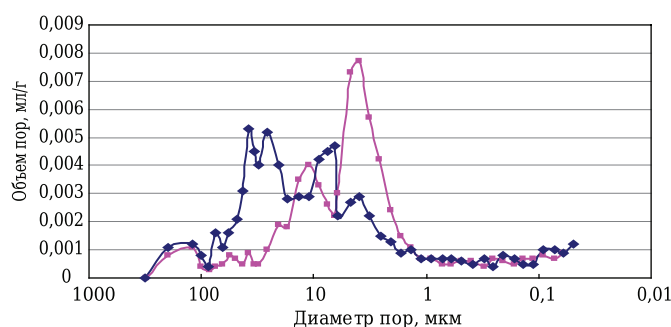


Рис. 5. Распределение пор по размерам в двух разных углеродных подовых блоках (антрацит + 30 % графита) пористостью 16–17 %

материалах может быть значение 25 мкм [19]. Вопросы минимизации размеров пор в углеродных грубозернистых материалах могут решаться за счет оптимизации гранулометрического состава (рис. 6) и введения специальных добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В материаловедении и технологии углеродных катодных материалов для получения алюминия электролизом остались нерешенные вопросы, имеющие как научный, так и практический интерес.

2. Механизм низкотемпературной графитации антрацита и кокса при службе катодных мате-

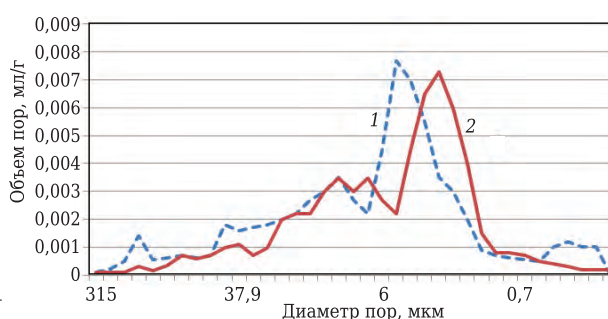


Рис. 6. Распределение пор по размерам в углеродных блоках до (1) и после корректировки (2) — увеличения содержания тонкой фракции до 40 %

риалов в электролизерах и возможное изменение пористости и поровой структуры материалов нуждаются в детализации.

3. Представляют некоторый интерес вопросы изучения степени графитации и механика разрушения углеродных катодных материалов.

4. Уточнение задачи о скоростях перемещения иона натрия в разных углеродных материалах подовых блоков ждет своего решения так же, как и уточнение сведений о скоростях перемещения электролита по материалу подового блока в зависимости от размера порицаемых пор в связи с вопросом оптимизации поровой структуры материалов.

Библиографический список

1. **Sørli, M.** Cathodes in aluminium electrolysis ; 3rd ed. / M. Sørli, H. Øye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2010. — 662 p.
2. **Yurkov, A.** Refractories for aluminum: electrolysis and the cast house / A. Yurkov ; 2nd ed. — Springer International Publishing AG, 2017. — 276 p.
3. **Dreyfus, J. M.** Variable resistivity cathode against graphite erosion / J. M. Dreyfus, L. Rivoaland, S. Lacroix // Light Metals. — 2004. — P. 603–608.
4. **Øye, H.** Reduction of sodium-induced stresses in Hall-Heroult cells / H. Øye, J. Thonstad, K. Dahlqvist [et al.] // Aluminium. — 1996. — Vol. 72. — P. 918–924.
5. **Rafaeli, F.** Sub-surface carbide formation contributing to pitting and accelerated cathode wear / F. Rafaeli, F. Hiltman, M. Hyland, B. Welch // Light Metals. — 2001. — P. 747–752.
6. **Murchi, A.** Comparative characterization of graphitized and graphitic cathode blocks / A. Murchi, W. Chen, M. Tremblay // Light Metals. — 2003. — P. 617–624.
7. **Houston, G. J.** Uptake of electrochemically generated forms of sodium by various carbons / G. J. Houston, B. Welch, D. Young // Light Metals. — 1981. — P. 529–540.
8. **Dell, M. B.** Percolation of Hall bath through carbon potlining and insulation / M. B. Dell // JOM. — 1971. — Vol. 23, № 6. — P. 18–20.
9. **Dewing, E. W.** The reaction of sodium with non-graphitic carbon: reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells / E. W. Dewing // Trans Actions of AIME. — 1963. — Vol. 227. — P. 1328–1334.
10. **Ubbelohde, A. R.** Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford : Clarendon Press, 1960. — 256 p.
11. **Rivoaland, L.** Development of a new type of cathode for aluminium electrolysis : Proceeding of ICSOBA — International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium / L. Rivoaland. — Quebec, Canada, 2016.

12. **Фялков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фялков. — М. : Аспект-Пресс, 1997. — 717 с.

13. **Панов, Е. Н.** Тепловые процессы в электролизерах и миксерах алюминиевого производства / Е. Н. Панов, Г. Н. Васильченко, С. В. Даниленко [и др.] — М. : Руда и металлы, 1998. — 256 с.

14. **Allard, B.** Fracture behavior of carbon materials / B. Allard, D. Roughby, G. Fantozzi [et al.] // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 3. — P. 457–498.

15. **ISO 15379-2:2015.** Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cathode block materials — Part 2: Determination of the expansion due to the sodium penetration without application of pressure. — 2015. — 5 p.

16. **ISO 15379-1:2004.** Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cathode block materials — Part 1: Determination of the expansion due to the sodium penetration with application of pressure. — 2004. — 5 p.

17. **Dinger, D. R.** Particle packing I — fundamentals of particle packing: monodisperse spheres / D. R. Dinger, J. E. Funk // Interacem. — 1992. — Vol. 41, № 1. — P. 10–14.

18. **Dinger, D. R.** Particle packing II — review of packing of polydisperse particle systems / D. R. Dinger, J. E. Funk // Interacem. — 1992. — Vol. 41, № 2. — P. 41–46.

19. **Юрков, А. Л.** О влиянии структуры и свойств подовых углеродных блоков на преждевременное отключение электролитических ванн / А. Л. Юрков, С. А. Храменко, В. И. Борисов // Новые огнеупоры. — 2008. — № 4. — С. 3–12.

20. **Юрков, А. Л.** Effect of the structure and properties of hearth carbon blocks on premature shutdown of electrolytic baths / A. L. Yurkov, S. A. Khramenko, V. I. Borisov // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 90–98. ■

Получено 17.10.19

© А. Л. Юрков, А. П. Малахо, В. В. Авдеев, 2019 г.

К. т. н. **А. С. Тимофеева**¹ (✉), **М. С. Базарова**², **Н. А. Морозова**²

¹ ФГАОУ ВО «Старооскольский технологический институт имени А. А. Угарова», г. Старый Оскол, Россия

² ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 666.76:[669.18.046.518:621.746.328-33

ПОДБОР ОГНЕУПОРА ДЛЯ ВОРОНКИ СТАКАНА-ДОЗАТОРА ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

Представлен обзор литературы по работе промежуточного ковша и возможности вести непрерывную разливку стали «открытым стартом». На основе экспериментальных исследований подобран состав огнеупорного бетона для стартовой воронки стакана-дозатора.

Ключевые слова: огнеупорный бетон, воронка стакана-дозатора, футеровка, промежуточный ковш.

В современной системе технологий промежуточный ковш МНЛЗ рассматривается как один из важных элементов, влияющих на качество непрерывнолитой заготовки [1]. Изначально он главным образом исполнял функции приема и распределения металла по ручьям. Однако благодаря существенному повышению требований к качеству стали в последние десятилетия его роль

стала более значимой. Современный промежуточный ковш (рис. 1) выполняет разные функции.

Футеровка промежуточного ковша работает в чрезвычайно сложных условиях, поскольку ее рабочий слой непрерывно контактирует с жидкой сталью в течение длительного времени (10–25 ч и более). После окончания разливки футеровка промежуточного ковша охлаждается вместе с остатком металла, который затем удаляется. При этом многократно используемая часть футеровки подвергается дополнительным нагрузкам, связанным с циклическим изменением температуры и механическим воздействием (при удалении остатка). Следовательно, промежуточный ковш необходимо футеровать тщательно подобранными видами огнеупоров с учетом специфики его эксплуатации. Футеровка промежуточного ковша должна отвечать требованиям, обеспечивающим его устойчивую бесперебойную работу. Огнеупоры в промежуточном ковше выполняют следующие функции:

- обеспечивают защиту кошуа промежуточного ковша от разрушения при контакте с металлом;
- минимизируют потери тепла жидкой сталью;
- способствуют организации рациональных потоков движения металла в промежуточном ковше;
- обеспечивают дозировку металла при переливе в кристаллизатор;
- защищают сталь от вторичного окисления при переливе из сталеразливочного ковша в промежуточный, а затем в кристаллизатор [2].

Одним из определяющих этапов в процессе непрерывной разливки является организация управляемого поступления металла из промежуточного ковша в кристаллизатор [1–3]. Регулирование подачи металла в кристаллизатор можно осуществлять несколькими способами:

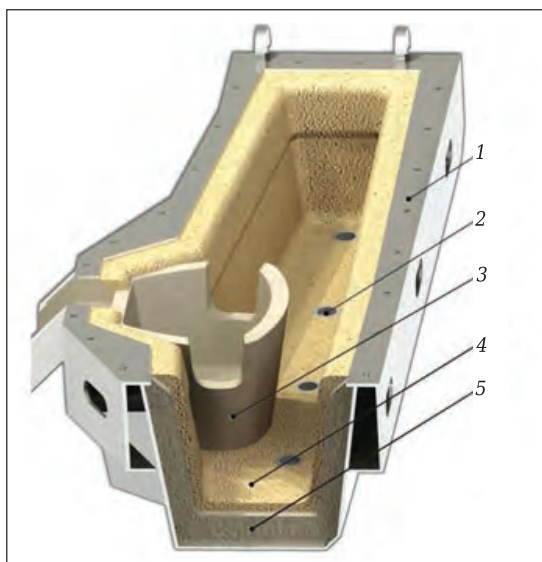


Рис. 1. Промежуточный ковш МНЛЗ: 1 — кошуа промежуточного ковша; 2 — стакан-дозатор; 3 — металлоприемник; 4 — торкрет-слой; 5 — рабочий слой



А. С. Тимофеева
E-mail: uked@yandex.ru

с использованием стопора-моноблока, скользящего затвора или с помощью стартовой трубы. Применение воронок является необходимым звеном осуществления так называемого «открытого» старта. Его достоинством является допустимость начала разливки без дополнительных действий по открытию канала стакана-дозатора. Это происходит вследствие отрыва воронки промежуточного ковша при достижении в нем необходимого уровня металла. Воронки устанавливают над стаканами-дозаторами, чаще всего на разной высоте, что способствует обеспечению старта ручьев МНЛЗ поочередно.

Для достаточно слаженной работы промежуточного ковша и кристаллизатора необходимо, чтобы отрыв воронки от стакана-дозатора происходил в нужный момент, когда уже над стаканом находится чистый металл без шлака. Для этого необходимо подобрать такой состав огнеупора для воронки, который обеспечивал бы непрерывное течение металла из промежуточного ковша в кристаллизатор без захвата неметаллических включений с наименьшими затратами, бесперебойно.

Исследования проводили с целью выявления состава, выдерживающего температуру 1500 °С без оплавления, высокой усадки и достижения плотности 2,2 г/см³. Во время изготовления огнеупорных образцов были созданы идентичные условия для каждого состава. Соблюдали влажность воздуха, контролировали температуру в климатической увлажняющей камере, время перемешивания и время вибрирования. Варианты составов приведены в таблице. Все составы по-разному затворяли водой (20 °С) или жидким стеклом ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$). Варианты затворения, %, приведены ниже:

Огнеупорная смесь.....	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Жидкое стекло..	70	60	50	—	—	—	—	—	—
Вода.....	—	—	—	30	20	20	18	15	20

Компоненты шихты взвешивали в чаше затворения на весах, помещали в лабораторный смеситель, сухую смесь перемешивали в течение

30 с. Далее сухую смесь затворяли водой. После добавления воды смесь перемешивали в течение 1 мин. Фиксировали массу огнеупорной бетонной смеси и количество введенной жидкости. Рассчитывали количество воды, необходимой для затворения 1 кг огнеупорной бетонной смеси. Формование осуществляли способом вибрации. На двойную форму с длиной ребра 100 мм надевали предохранительную насадку. Две формы устанавливали на виброплощадку симметрично относительно центра. Время вибрирования 30 с. После завершения вибрации удаляли предохранительную насадку, поверхность образцов выравнивали с помощью стальной пластины. Затем формы со смесью устанавливали в увлажняющую камеру. На следующие сутки форму разбирали, образцы ставили обратно в камеру на 3 сут для спокойного и равномерного схватывания. Таким образом, были изготовлены 18 образцов девяти составов (рис. 2).

На подобранных составах выявляли зависимости линейной усадки от плотности образца.

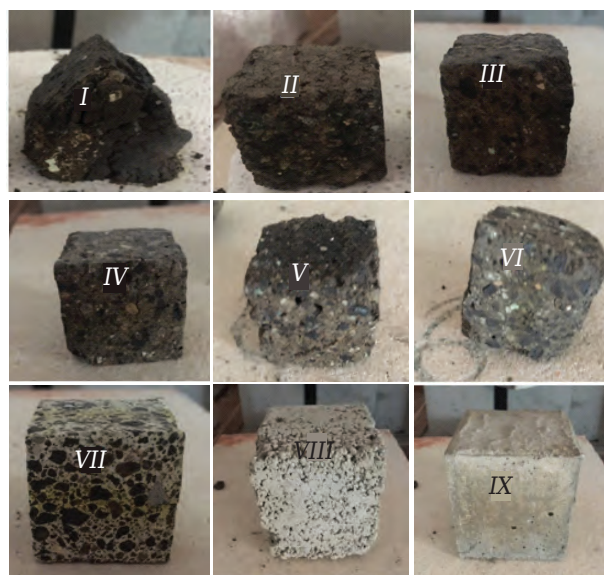


Рис. 2. Образцы составов I–IX после нагрева

Составы огнеупорных широкого спектра I–IX

Компонент	Содержание компонента, %, в смеси								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Шлак фракции, мм:									
6–3	18	23	25	25	27	27	27	—	—
3–1	18	23	25	25	26	26	26	—	—
1–0,5	7	9,5	10	10	11	11	11	—	—
<0,5	7	9,5	10	10	11	11	11	—	—
Опилки (< 3 мм)	25	21	25	25	—	—	—	—	—
Цемент:									
Цем I 42,5	25	14	5	5	25	—	—	—	—
Secar 38	—	—	—	—	—	25	—	—	55
Портландцемент	—	—	—	—	—	—	—	26	—
NK-CEM 72	—	—	—	—	—	—	25	—	—
Шамот (<5 мм)	—	—	—	—	—	—	—	44	—
Керамзит (<5 мм)	—	—	—	—	—	—	—	30	6
Кварцевый песок	—	—	—	—	—	—	—	—	39

Процесс вибрирования образцов-кубов с ребром 100 мм проводили в формах 2ФК100 с использованием лабораторной установки, имитирующей процесс формования на виброплощадке СМЖ-539, усовершенствованной частотным преобразователем серии Altivar 312 фирмы Schneider Electric. Для повышения плотности образцов длительность вибропрессования увеличивали до 2 мин. Частота колебаний была неизменной (50 Гц). Полученные данные показаны на рис. 3, а. Видно, что между плотностью и прочностью образцов существует зависимость.

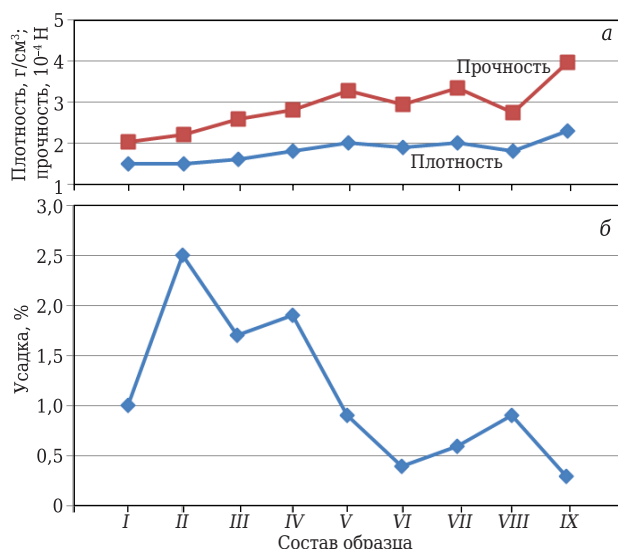


Рис. 3. Плотность, прочность (а) и усадка (б) образцов разных составов



Рис. 4. Образцы после испытаний в производственных условиях

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее оптимальными составами для получения мелкоштучных бетон-

ных изделий из мелкозернистого бетона являются составы V и VII, а также состав IX, полученный с использованием песчано-керамзитовой смеси фракции мельче 5 мм. Этот состав обеспечивает получение заданных характеристик по прочности и плотности с более высокими показателями, чем другие составы.

В лабораторных условиях провели испытания образцов на остаточные изменения размеров при нагреве в зависимости от плотности (рис. 3, б). Наиболее низкие показатели остаточных изменений размеров при нагреве проявляются в составах I, V, VI, VII, VIII и IX. По результатам испытаний эти показатели соответствуют ГОСТ 5402.1, т. е. не превышают 1 %.

В соответствии с испытаниями в лабораторных условиях были выявлены оптимальные составы для продолжения дальнейших испытаний в производственных условиях на ОЭМК. Были произведены идентичные образцы приоритетных составов (с максимальной прочностью и минимальной усадкой) I, V, VI, VII, VIII и IX. Образцы помещали в печь, применяемую для разогрева погружаемых стаканов, на 10 ч. Результаты показаны на рис. 4. Образцы составов I и VIII (на рис. 4 не показан) значительно оплавлились по всей поверхности, составов V и VII имели незначительные следы оплавления, составов VI и IX не имели следов оплавления. Таким образом, по всем характеристикам наиболее приемлемым для производства воронки стакана-дозатора является состав IX.

Библиографический список

1. **Смирнов, А. Н.** Современные промежуточные ковши для высокопроизводительных МНЛЗ / А. Н. Смирнов, А. В. Кравченко, А. П. Верзилов, В. Г. Ефимова // *Черная металлургия*. — 2012. — № 9. — С. 19–27.
2. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка стали : уч. пособие / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. В. Штепан. — Донецк : ДонНТУ, 2011. — 482 с.
3. **Смирнов, А. Н.** Металлургические мини-заводы / А. Н. Смирнов, В. М. Сафонов, Л. В. Дорохова, А. Ю. Цупрун. — Донецк : Норд-Пресс, 2005. — 469 с. ■

Получено 02.10.19

© А. С. Тимофеева, М. С. Базарова,
Н. А. Морозова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2020

16-я Международная выставка литейных технологий, оборудования, материалов и услуг

28 февраля – 1 марта 2020 г.

г. Ченнай, Индия

www.ifexindia.com

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹, А. А. Михалицин²,
О. В. Михалицина², к. т. н. А. В. Катаев³

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

² ОАО «Южноуральский завод «Кристалл», г. Южноуральск, Россия

³ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 69.059.168.2:[66.046.8:548.5

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ АВТОКЛАВОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Проведены опытные работы по разрушению образца побочного продукта автоклавного производства искусственных кристаллов кварца на экспериментальной пескоструйной установке. Указаны схема и параметры установки.

Ключевые слова: *синтетический кварц, побочный продукт автоклавного производства (ППАП), абразивный порошок, пескоструйная обработка, сопловой эжектор.*

Предприятие ОАО «Южноуральский завод «Кристалл» является крупнейшим в мире производителем кварца в России, на его долю приходится до 25 % мирового объема производства искусственных кристаллов кварца. Материальная база Южноуральского завода «Кристалл» — 125 автоклавов объемом от 1,0 до 7,4 м³, в которых при давлении до 1200 ат и температуре до 400 °С получают чистые хрустальные капли, более 80 станков многолезвийной резки, полная обеспеченность затравочными пластинами собственного производства, оснащенные испытательные лаборатории для анализа материалов и испытаний конечного продукта (рис. 1) [1]. При производстве синтетических кристаллов кварца в нижней полости автоклавов образуется нарост побочного продукта (рис. 2) — трудно и долго (несколько часов) извлекаемого прочного монолитного материала с полной молочной непрозрачностью. Исследования этого побочного продукта показали, что он может разрушаться (измельчаться) от механического воздействия без заметной пластической деформации [2, 3].

Аттестацию фазового и химического составов побочного продукта автоклавного производства (ППАП) искусственных кристаллов кварца проводили с применением растрового электронного микроскопа JEOL, оборудованного пристав-



Рис. 1. Автоклавы Южноуральского завода «Кристалл»

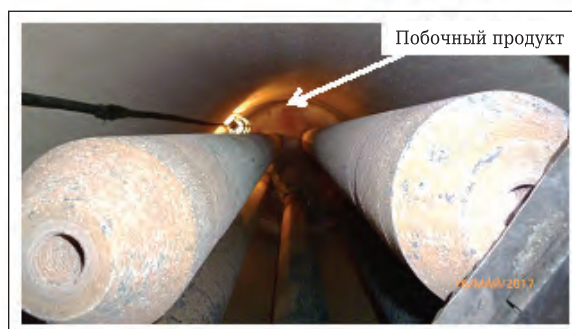


Рис. 2. Внутренняя полость автоклава



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

кой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (система Analysis Station JED-2300). Для исключения неточности оценки химического состава аттестуемого материала за счет внесения примесей и/или окисления кислородом воздуха исследовали поверхность свежих сколов исходных массивных образцов ППАП. Установлено, что ППАП имеет гомогенную структуру и однородный химический состав и содержит Si (62,31 мас. %), O (36,53 мас. %) и Al (1,16 мас. %). Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа показали, что исследуемый материал представляет собой синтетический алюмосиликат с высоким содержанием (97,88 мас. %) оксида кремния (II).

В настоящей работе исследовали разрушение монолитных образцов ППАП с применением экспериментальной пескоструйной установки (рис. 3). В процессе ее работы подачу абразивного материала на удаляемый слой ППАП осуществляли сжатым воздухом с помощью соплового эжектора. При этом использовали мягкий «абразивный» порошок (крупность 0,5–2 мм), полученный из купершлака, который не вызывает абразивной эрозии металлических поверхностей. Купершлак и никельшлак — абразивные порошки, получаемые в результате переработки шлаков меде- и никелеплавильного производства. В отличие от песка они содержат менее 1 % кварца в свободной форме (см. таблицу) и могут применяться для открытой пескоструйной очистки. Порошки обладают более высокими, чем песок, абразивной способностью, твердостью, динамической прочностью частиц и вследствие этого более низким пылеобразованием

и возможностью повторного использования. Плотность частиц купершлака и никельшлака выше, чем у песка, соответственно, выше и масса частиц, что еще в большей степени увеличивает эффективность этих абразивов (https://xn----8sbcejdaf0adk1bgfccbbgxikcy0aj.xn--p1ai/vybor_abraziva).

Параметры экспериментальной установки: диаметр сопла 5 мм, давление сжатого воздуха 3,5 ат, расход воздуха 2,5 м³/мин. Размеры выработки в образце: диаметр (средний) 32 мм, глубина 70 мм, время обработки 1 мин, расход порошка 1 кг/мин. Пересчет на опытную установку для производственных испытаний на Южноуральском заводе «Кристалл» (3 варианта) следующий: диаметр пятна очистки 1000 мм, толщина пятна очистки 100 мм, объем выработки 78540 см³. Вариант № 1: диаметр сопла 10 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 12,5 м³/мин, расход порошка 5 кг/мин, время обработки 82 мин. Вариант № 2: диаметр сопла 9 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 10 м³/мин, расход порошка 4 кг/мин, время обработки 113 мин. Вариант № 3: диаметр сопла 8 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 8 м³/мин, расход порошка 3 кг/мин, время обработки 160 мин.

В процессе очистки автоклава одновременно должна осуществляться аспирация полости автоклава — вывод вытесняемого и отработанного воздуха вместе с частицами пыли, а после очистки со дна автоклава с помощью вакуумного пневмотранспорта должны удаляться измельченный нарос ППАП и отработанный порошок. Отработанный воздух должен очищаться в циклоне и рукавном фильтре. Поэтому в узел очистки отра-

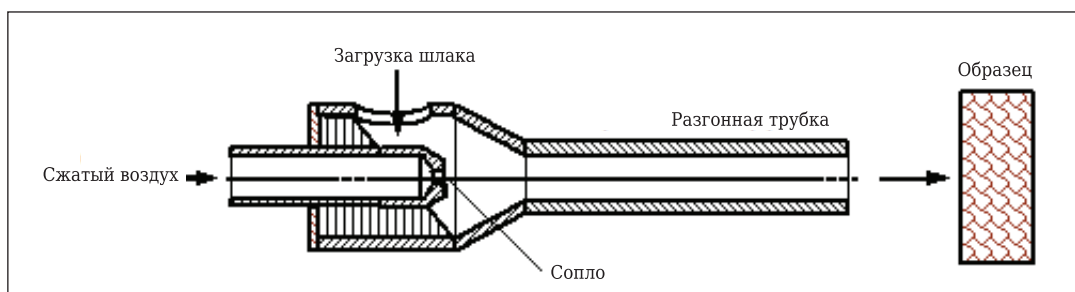


Рис. 3. Схема экспериментальной установки — эжектора струйной мельницы

Сравнение показателей абразивов для пескоструйной очистки*

Показатели	Кварцевый песок	Купершлак, никельшлак	Стеклошная дробь
Твердость по Моосу	5–7	6–7	6
Абразивная способность	Низкая	Средняя	Средняя
Хрупкость	Высокая	Высокая	»
Пылеобразование	Очень высокое	Высокое	»
Кварц в свободной форме, %	>1	<1	>1
Средний расход абразива, кг, на очистку 1 м² поверхности до степени ее подготовки Sa 2,5	60–110	30–75	—
Скорость очистки	Низкая	Средняя	Средняя
Себестоимость очистки	Высокая	»	Низкая

* Подача материала на удаляемый слой нарос ППАП осуществляется сжатым воздухом с помощью соплового эжектора.

ботанного воздуха вакуумного пневмотранспорта входят циклон и рукавный фильтр с бункером. Таким образом, принцип работы системы очистки включает пескоструйную обработку внутренней поверхности автоклава для удаления наростов и их удаление [4], параллельно аспирацию полости автоклава, удаление измельченного нароста и отработанного порошка с помощью вакуумного пневмотранспорта, очистку отработанного воздуха в циклоне и рукавном фильтре (возможно, использование системы аспирации цеха). Состав системы очистки (в максимальной комплектации):

- сопловой эжектор для пескоструйной обработки;
- узел питания эжектора очищающим порошком;
- узел аспирации полости автоклава во время очистки;
- узел вакуумного пневмоудаления из автоклава отработанного порошка и продукта очистки;
- узел очистки отработанного воздуха вакуумного пневмотранспорта, включающий циклон и рукавный фильтр с бункером;
- воздуходувный агрегат, включающий компрессор и вытяжной вентилятор (воздуходув-

ку). При использовании сетей предприятия для снабжения системы очистки сжатым воздухом и создания вакуума этот агрегат не требуется; при этом система подключается к сетям предприятия.

Все узлы и агрегаты системы очистки являются мобильными, имеют незначительные габариты, для соединения применяются гибкие трубопроводы.

Таким образом, для производственных испытаний на Южноуральском заводе «Кристалл» предлагается выполнение следующих работ:

- выбор оптимальных параметров работы соплового эжектора и вакуумного пневмотранспорта: расхода сжатого воздуха соплового устройства, расхода воздуха для вакуумного удаления продуктов очистки;
- разработка конструкции опытного мобильного устройства очистки;
- курирование изготовления и монтажа опытного устройства очистки;
- испытания опытного устройства очистки автоклавов на предприятии заказчика;
- разработка рекомендаций по доводке опытного устройства для промышленного использования.

Библиографический список

1. Китайцы спасли крупнейшего производителя кварца в России. <https://chel.dk.ru/news/krupneyshiy-proizvoditel-kvartsa-v-rossii-otkazalsya-ot-idei-importozamesheniya-236941531>.
2. **Давыдов, С. Я.** Использование вторичного материала кварцевого производства для термозащитного покрытия / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев, А. А. Михалицин, О. В. Михалицина // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 89–91.
3. **Глазырин, С. А.** Теплоизолирующее огнезащитное покрытие : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г, Москва) / С. А.

Глазырин, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 39.

4. **Давыдов, С. Я.** Пневматическая система очистки автоклавов для выращивания синтетического кварца : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г., Москва) / С. Я. Давыдов, А. А. Михалицин, О. В. Михалицина, А. В. Катаев // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 27. ■

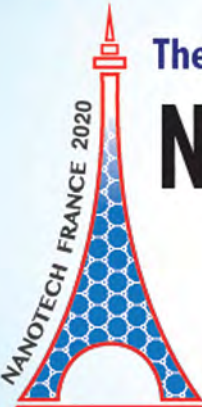
Получено 15.11.19

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, А. А. Михалицин, О. В. Михалицина, А. В. Катаев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»

24–26 июня 2020 г. Париж, Франция



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

NANOTECH FRANCE 2020

24 - 26 June 2020 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

www.setcor.org/conferences

Д. т. н. Н. И. Сидняев (✉), Э. В. Белкина

ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

УДК 533.6.013.1

О ВЛИЯНИИ ГИПЕРЗВУКОВОГО ПОТОКА НА СКОРОСТЬ ОПЛАВЛЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В УСЛОВИЯХ РАЗРУШЕНИЯ

Получены результаты по распределению теплового потока, поступающего на огнеупорную пластинку гиперзвукового летательного аппарата, движущегося на разных расстояниях от поверхности Земли с космическими скоростями. Представлены результаты исследований, связанных с изучением фазовых переходов в пристеночном пограничном слое, происходящих при обтекании гиперзвуковым потоком аблирующей поверхности. Рассматривается влияние каталитической стенки на тепловой поток. Основное внимание уделяется анализу уноса поверхности высокоскоростных летательных аппаратов, основанному на детальном учете механизма протекания гетерогенных каталитических реакций в условиях поверхностного массообмена. Приведено распределение температуры по толщине пограничного слоя в критической точке затупленного тела с огнеупорным покрытием для конкретного участка траектории полета. Определен унос массы с поверхности кристаллических огнеупорных тел.

Ключевые слова: гиперзвуковой поток, оплавление, унос массы, теплозащитная поверхность, огнеупорная плитка.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования переноса тепла в полубесконечном теле, поверхность которого разрушается при высоких температурах, когда каждый килограмм унесенной массы поглощает некоторое заданное количество тепла, достаточно актуальны. Существующие методики [1–6] несмотря на идеализацию постановки несут в себе все основные черты нестационарного разрушения реальных теплозащитных покрытий и особенно удобны при проведении стендовых и натурных экспериментов и обработке их результатов. На рис. 1 показана схема установки огнеупорных теплозащитных плиток на поверхности гиперзвукового космического аппарата.

Там, где температура не превышает 371 °С, используется гибкое теплозащитное покрытие многократного применения, представляющее собой войлок из специальных волокон. Это покрытие в виде листов размерами 0,9×1,2 м приклеивается клеем-герметиком к корпусу. Для придания покрытию влагостойкости и необходимых оптических свойств на его поверхность перед установкой наносят пленку кремнийорганического эластомера. Для защиты гибких

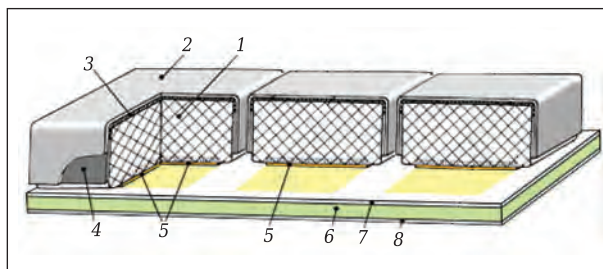


Рис. 1. Установка огнеупорных теплозащитных плиток на поверхности гиперзвукового космического аппарата: 1 — огнеупорная кварцевая плитка; 2 — огнеупорное лаковое покрытие; 3 — внешнее эрозионное покрытие; 4 — боковое эрозионное покрытие; 5 — клеевый слой; 6 — демпфирующая теплозащитная подложка; 7 — металлическая обшивка; 8 — металлическая рама

соединений внешний слой покрытия изготавливают из специального керамического волокна. При этом защищаемые узлы могут просто обматываться этим покрытием.

На участках, на которых температура поверхности составляет 371–649 °С, применяют покрытие, состоящее из аморфного огнеупорного кварцевого волокна 99,7 %-ной чистоты, к которому добавляется связующее — коллоидный диоксид кремния. Покрытие изготавливают в виде огнеупорных плиток размерами 203×203 мм и толщиной от 5 до 25,4 мм. На внешнюю поверхность плиток наносят боросиликатное стекло, содержащее специальный пигмент (белое покрытие на основе SiO₂ и блестящее на основе



Н. И. Сидняев
E-mail: Sidnyaev@bmstu.ru

Al_2O_3), для получения малого коэффициента поглощения солнечной радиации и высокого коэффициента излучения.

Теплозащита части корпуса с температурой 649–1260 °С осуществляется с помощью повторно используемой теплоизоляции; отличие состоит в размерах плитки (152×152 мм при толщине в диапазоне 19–64 мм). На носовом обтекателе и носовых частях крыла космического аппарата, на которых температура превышает 1600 °С, применен огнеупорный материал из углерода, армированного углеродным волокном. В процессе возвращения аппарата на Землю этот материал разрушается (оплавляется), и его необходимо заменять новым перед каждым последующим полетом.

Физическим прототипом предлагаемой в настоящей работе расчетной модели является процесс оплавления кристаллических материалов при интенсивном нагреве высокоскоростным потоком [2–5]. В самом характере нагрева четко различают два периода. В первом периоде температура поверхности монотонно возрастает, пока не достигнет температуры разрушения. На этом отрезке задача ничем не отличается от задач, рассмотренных в публикациях [6–9]. В частности, с их помощью легко рассчитать время достижения начала разрушения поверхности, а также профиль температуры в теле, который сформируется к этому моменту. Достоинство методики обусловлено прежде всего малым числом определяющих параметров, позволяющих обойтись небольшим числом результирующих зависимостей, построенных на основании численных расчетов. Следует отметить при этом важность правильного выбора системы определяющих параметров для упрощения всех последующих расчетов.

Достигнув температуры разрушения, кристаллические вещества плавятся и практически мгновенно сносятся в виде тончайшей жидкой пленки набегающим потоком газа. Небольшая толщина пленки расплава на кристаллических телах обусловлена низкой вязкостью расплава. Температура внешней поверхности пленки практически не отличается от температуры разрушения поверхности, соответствующей внутренней границе пленки расплава. Как температура разрушения, так и сопровождающий его тепловой эффект остаются постоянными во всем интересующем практику диапазоне тепловых потоков. Установлено [10–12], что при уносе массы с образованием жидкой фазы для достижения высокой эффективности охлаждения вязкость жидкости должна быть высокой. Причина этого состоит в том, что при высокой вязкости потери материала в результате растекания под действием касательных газодинамических сил малы. Гидродинамическое поведение таких высоковязких жидкостей часто является не-

ньютоновским. Это означает, что коэффициент вязкости зависит от касательного напряжения. Ньютоновская жидкость — вязкая жидкость, подчиняющаяся закону вязкого трения Ньютона, т. е. касательное напряжение и градиент скорости в такой жидкости линейно зависимы. Коэффициент пропорциональности между этими величинами известен как вязкость.

Следует отметить, что ньютоновская жидкость — это вода, масло и большая часть текучих веществ, которые сохраняют свое агрегатное состояние. Неньютоновские жидкости не подчиняются закону Ньютона, и их вязкость зависит от градиента скорости. Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры. Чем быстрее происходит внешнее воздействие на взвешенные в жидкости макромолекулы связующего вещества, тем выше ее вязкость. И пока газодинамические касательные напряжения не очень велики, можно ожидать лишь небольшие отклонения от обычного течения. Однако при сверхзвуковых скоростях полета в относительно плотной атмосфере неньютоновское течение потока жидкой фазы разрушающегося материала может привести к отклонениям в распределении градиента температуры внутри слоя жидкости и повлиять на весь процесс охлаждения (рис. 2). Из-за высокого температурного градиента внутри слоя жидкости, образующегося на поверхности разрушающегося материала, решение данной задачи в изотермической постановке может привести к большим неточностям [13], поэтому необходимо одновременно интегрировать всю систему уравнений жидкого слоя, состоящую из уравнений неразрывности, движения и энергии, с учетом зависимости коэффициента вязкости от температуры и касательного напряжения.

В большинстве случаев неньютоновское течение слабо учитывает воздействие касательного напряжения. Это означает, что коэффициент вязкости уменьшается с увеличением касательного напряжения. Изменению касательных характеристик может способствовать в значительной степени присутствие в расплавленной жидкости газовых пузырьков. Под действием приложенной касательной силы первоначально сферические пузырьки будут деформироваться и принимать форму эллипсоидов, большая ось которых располагается в направлении потока.

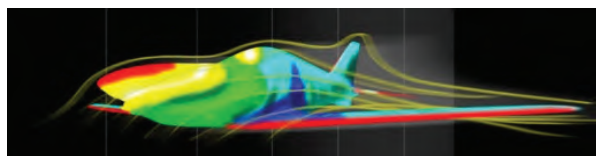


Рис. 2. Распределение температурных нагрузок по поверхности гиперзвукового летательного аппарата

Чем длиннее становятся эллипсоидальные газовые пузырьки под воздействием касательной силы, тем больше уменьшается коэффициент вязкости. Существующие в настоящее время теории уноса массы пренебрегают неньютоновскими эффектами [2, 14, 15]. Поэтому цель настоящего исследования состоит в изучении условий, при которых упрощенная теория остается справедливой, а также отклонений от обычных характеристик процесса уноса массы в тех случаях, когда неньютоновские эффекты становятся значительными [16]. Ради простоты расчеты процесса уноса массы проводятся в окрестности критической точки, в которой неньютоновское течение жидкости обусловлено как поверхностным трением, так и градиентом давления [13].

СВЯЗЬ МЕЖДУ КАСАТЕЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЛЯ ОПЛАВЛЕННОЙ ЖИДКОСТИ

Поведение оплавленной жидкости связано со структурными изменениями, происходящими при ее движении. Так, в случае полимера при больших касательных напряжениях происходит временная предпочтительная ориентация длинных молекул в направлении, параллельном направлению набегающего потока. Под воздействием приложенных касательных напряжений могут разорваться макромолекулы в стеклокерамике, такие как комплексы SiO_4 в кремнеземистых керамических материалах.

Теоретическая обработка зависимости вязкости макромолекулярных жидкостей от касательного напряжения описана в публикациях [2, 4, 5]. Малые отклонения от ньютоновского течения пропорциональны квадрату касательного напряжения. Можно использовать соотношение в виде ряда между коэффициентом вязкости η и касательным напряжением τ :

$$1/\eta_\tau = (1/\eta)(1 + [(\chi\tau)^2/3!] + [(\chi\tau)^4/5!] + \dots), \quad (1)$$

где η — коэффициент вязкости при малых касательных напряжениях; χ — постоянная.

В условиях малых касательных напряжений, которые преобладают в газодинамике при уносе массы, вид степенного ряда (1) можно ограничить квадратичными членами. Помимо зависимости от касательного напряжения коэффициент вязкости существенно зависит от температуры. Обычно принимается следующее соотношение между коэффициентом вязкости η и температурой T :

$$\eta = e^{A/T - B}, \quad (2)$$

где A и B — постоянные, не зависящие от температуры.

Формула (2) относится к температурной зависимости не зависящего от касательного напряжения коэффициента η в уравнении (1). Со-

отношение (2) можно приближенно представить в аналитическом виде:

$$\eta/\eta_i = (T/T_i)^{-n'}, \quad (3)$$

где индекс i относится к удобному характерному состоянию; $n' = A/T$.

Выражение (3) удобно переписать в следующем виде:

$$\eta/\eta_i = [(T - T_0)/(T_i - T_0)]^{-n},$$

где T_i — температура на границе раздела газ — жидкость; T_0 — температура внутри тела на достаточном удалении от поверхности, причем показатель степени n несколько меньше, чем n' .

Подставляя выражение для η/η_i в уравнение (1) и обозначая для краткости $\chi^2/3!$ через k , получаем соотношение, которое выражает зависимость коэффициента вязкости как от температуры, так и от касательного напряжения:

$$1/\eta_\tau = (1/\eta_i)[(T - T_0)/(T_i - T_0)]^n(1 + k\tau^2). \quad (4)$$

Формула (4) будет применяться при изучении влияния неньютоновского течения жидкости на процесс уноса массы. Формулу (4) можно применять также для жидкостей, содержащих газовые пузырьки. Однако в этом случае k является функцией концентрации и их размера. Если такая зависимость известна, то можно использовать для сохранения выражения величину k . При этом параметры жидкого слоя (теплопроводность, теплоемкость и т. д.) нужно определять как параметры смеси газа и жидкости. Постоянная температуропроводность a для такого случая будет зависеть не только от соотношения газа и жидкости в смеси, но и, возможно, от размеров эллипсоидных пузырьков.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ

Когда газодинамический нагрев достаточно интенсивный, поверхность обтекаемого тела начинает плавиться. Часть жидкости уносится при обтекании, а часть испаряется. Обтекание таких стеклообразных или полимерных материалов является ламинарным и сравнимо со скоростью набегающего газа. В результате непрерывного уноса внутри тела создается градиент температуры [1]. Следует отметить, что увеличение теплопроводности за счет процесса соответствующего уноса массы позволяет достаточно эффективно увеличить теплоизоляцию материала. Из-за градиента температуры, что обуславливает хорошие изоляционные свойства материала, происходит существенное изменение вязкости жидкого слоя, так что нельзя основывать расчеты на предположении о постоянстве коэффициента вязкости. Вязкость неньютоновских жидкостей довольно велика, поэтому можно пренебречь инерционными членами в уравнении движения. Тогда уравнения

неразрывности, движения и энергии можно записать в виде

$$(\partial/\partial x)ru + (\partial/\partial y)rv = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\eta_i \left(\frac{T - T_0}{T_i - T_0} \right)^{-n} \frac{1}{1 + k\tau^2} \frac{\partial u}{\partial y} \right], \quad (6)$$

$$u(\partial T/\partial x) + v(\partial T/\partial y) = a(\partial^2 T/\partial x^2), \quad (7)$$

где u и y — касательная и нормальная к поверхности тела составляющие скорости тела; r — радиус обтекаемого тела, измеряемый по нормали к оси; давление p не зависит от координаты y и является функцией условий во внешнем потоке.

В уравнении (7) предполагается, что теплопроводность a постоянна. Ось y системы координат выбрана таким образом, что она перпендикулярна к поверхности тела, а ее начало находится на поверхности раздела жидкость — газ. Ось x параллельна поверхности тела, а ее начало находится в критической точке. Касательное напряжение τ определяется соотношением

$$\tau = \eta_t(\partial u/\partial y), \quad (8)$$

где η_t — неньютоновский, или структурный, коэффициент вязкости, определяемый выражением (4). Первое интегрирование уравнения (6) с учетом соотношения (4) дает

$$\tau = (\partial p/\partial x)y = \tau_i, \quad (9)$$

где τ_i — касательное напряжение на поверхности раздела оплавленная жидкость — газ.

Подставляя соотношение (8) в выражение (9) и интегрируя второй раз, получаем распределение скорости внутри жидкого слоя:

$$u = \frac{\partial p}{\partial x} \int_{-\infty}^0 \frac{y dy}{\eta_t} + \tau_i \int_{-\infty}^0 \frac{dy}{\eta_t}. \quad (10)$$

Если зависимость η_t от y известна, то интегралы можно вычислить. Но на данной стадии анализа известна лишь зависимость η_t от распределения температуры по жидкому слою. Поэтому следующий шаг состоит в решении уравнения (7). В окрестности критической точки первый член уравнения (7) равен нулю и первое интегрирование дает значение градиента температуры в виде

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_i \exp \frac{1}{a} \int_0^y v dy, \quad (11)$$

где $(\partial T/\partial y)_i$ — градиент температуры на поверхности раздела газ — жидкость.

Показатель n в соотношениях (3) и (4) достаточно велик (в большинстве случаев >10), поэтому толщина теплового слоя намного больше толщины жидкого слоя, причем эти толщины определяются соответственно величинами δ_T и δ . На глубине, превышающей толщину жидкого слоя, значение v в уравнении (11) можно заменить вели-

чиной v_w , представляющей собой скорость, с которой поверхность раздела оплавленная жидкость — твердое тело движется внутрь тела. В результате второго интегрирования уравнения (11) при соответствующих граничных условиях получаем

$$T - T_0 = (a/v_w)(\partial T/\partial y)_i e^{v_w y/a}. \quad (12)$$

Выражение для $(\partial T/\partial y)_i$ можно получить из простого уравнения теплового баланса $(\partial T/\partial y)_i = [(T_i - T_0)v_w]/a$. С учетом этого выражения, принимая, что $\delta_T = a/v_w$, уравнение (12) можно представить в виде

$$T - T_0 = (T_i - T_0)e^{y/\delta_T}, \quad (13)$$

где δ_T — толщина теплового слоя.

Теперь T выражается в зависимости от y , и уравнение (10) можно проинтегрировать, так как распределение коэффициента вязкости по толщине жидкого слоя получается из совместного рассмотрения выражений (4) и (13):

$$\frac{1}{\eta_t} = \frac{\left\{ 1 + k \left[(\partial p/\partial x) + \tau_i \right]^2 \right\} e^{y/\delta_T}}{\eta_i}. \quad (14)$$

Подставляя выражение (14) в (10) и используя определение $\delta_T = n\delta$, получаем распределение касательной составляющей скорости по толщине жидкого слоя:

$$u = \frac{\partial p}{\partial x} \int_{-\infty}^y \frac{\left\{ 1 + k \left[(\partial p/\partial x)y + \tau_i \right]^2 \right\} y \cdot e^{y/\delta} dy}{\eta_i} + \tau_i \int_{-\infty}^y \frac{\left\{ 1 + k \left[(\partial p/\partial x)y + \tau_i \right]^2 \right\} e^{y/\delta} dy}{\eta_i}. \quad (15)$$

Вводя для краткости обозначения

$$N = 1 + k\tau_i^2, \quad M = 2k(\partial p/\partial x)\tau_i, \quad L = k(\partial p/\partial x)^2, \quad (16)$$

получаем из уравнения (15) после интегрирования:

$$u = (\partial p/\partial x)(e^{y/\delta}/\eta_i) [-\delta^2 N + 2\delta^3 M - 6\delta^4 L + (\delta^2 N - 2\delta^3 M + 6\delta^4 L)y/\delta + (\delta^3 M - 3\delta^4 L)y^2/\delta^2 + \delta^4 Ly^3/\delta^3] + (\tau_i e^{y/\delta}/\eta_i) [N\delta - \delta^2 M + 2\delta^3 L + (\delta^2 M - 2\delta^3 L)y/\delta + \delta^3 Ly^2/\delta^2]. \quad (17)$$

Теперь вертикальную составляющую скорости v можно получить, интегрируя уравнение (5):

$$v_i = -\frac{1}{r} \int_{-\infty}^0 \frac{\partial}{\partial x} (ru) dy + v, \quad (18)$$

где v_i — скорость испарения с единицы поверхности.

Выражение (17) для составляющей скорости u следует подставить в уравнение (18) и получим выражение для скорости уноса массы. Изменяя порядок интегрирования и дифференцирования, находя интегралы и полагая $x = r$, получаем

$$\eta_i(v_i - v_w) = (1/x)(\partial/\partial x) [x(\partial p/\partial x)(2N\delta^3 - 6M\delta^4 + 24L\delta^5)] + (1/x)(\partial/\partial x) [x\tau_i(-N\delta^2 + 2M\delta^3 - 6L\delta^4)]. \quad (19)$$

В окрестности критической точки $\partial p/\partial x$ и τ_i можно рассматривать как линейные функции расстояния, однако при сохранении членов, которые зависят от k , появляются члены порядка x^2 . Поэтому чтобы оценить влияние неньютоновских отклонений в потоке, необходимо учитывать члены более высокого порядка относительно давления и поверхностного трения вдоль поверхности тела. Градиент давления $\partial p/\partial x$ и поверхностное трение τ_i являются нечетными функциями по отношению к расстоянию до критической точки [1]. Для целей настоящей работы достаточно пренебречь членами пятого и более высоких порядков, поэтому можно записать

$$\tau_i = a_1 x + a_2 x^3, \quad \partial p/\partial x = b_1 x + b_2 x^3, \quad (20)$$

где a_1 и b_1 не зависят от x и y и представляют собой функции лишь условий во внешнем потоке.

Подставляя эти величины в уравнение (19), выполняя дифференцирование и пренебрегая членами четвертого и более высоких порядков относительно x , получаем

$$\eta_i(v_i - v_w) = 4b_1 \delta^3 - 2a_1 \delta^2 + x^2 \delta^2 [8b_2 \delta - 4a_2 + k(-4a_1^3 + 24b_1 a_1^2 \delta - 72b_1^2 a_1 \delta^2 + 96b_1^3 \delta^3)], \quad (21)$$

где k — средний ТКЛР в некотором интервале температур, определяется как отношение изменения линейного размера к заданному интервалу изменения температуры, вызвавшему это увеличение. Если можно пренебречь членами второго порядка относительно x , что можно сделать в случае квазизидкости в непосредственной близости от критической точки, то выражение (21) становится идентичным выражению для случая уноса массы стеклообразных материалов [4]. Выражение (21) показывает, что в непосредственной близости к критической точке влияние неньютоновского течения жидкости достаточно мало. На больших расстояниях от критической точки неньютоновские эффекты должны стать сравнимыми с членами второго порядка, характеризующими изменения температуры и $\partial p/\partial x$. Оценку условий, при которых поведение квазизидкости влияет на характеристики потока, можно сделать с помощью простого соотношения

$$|8b_2 \delta - 4a_2| < |k(-4a_1^3 + 24b_1 a_1^2 \delta - 72b_1^2 a_1 \delta^2 + 96b_1^3 \delta^3)|. \quad (22)$$

Для сферической носовой части a_i и b_i определяются следующим образом [5]:

$$a_1 = \frac{3}{2}(U_\infty/R)(3U_\infty \eta_s \rho_s/R)^{1/2}, \quad a_2 = -(U_\infty/2R^3)(3U_\infty \eta_s \rho_s/R)^{1/2}, \\ b_1 = -2p_s/R^2, \quad b_2 = \frac{4}{3}(p_s/R^4), \quad (23)$$

где U_∞ — скорость набегающего потока; R — радиус носовой части тела; η_s — коэффициент вязкости газа в критической точке; ρ_s — плотность газа в критической точке; p_s — давление торможения.

Вводя эти члены, можно записать x^2 в безразмерном виде как x^2/R^2 . Используя выражения (23) и полагая $p_s = U_\infty^2 \rho_0$, получаем вместо неравенства (22) выражение вида

$$\left| \frac{32}{3} \frac{p_0 U_\infty}{R} \delta + 2 \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{1/2} \right| < \left| k \left[\frac{27}{2} U_\infty^2 \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{3/2} + \frac{324 U_\infty^4 p_0 \eta_s p_s}{R^2} \delta + \frac{432 p_0^2 U_\infty^4}{R^2} \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{1/2} \delta^2 + \frac{768 p_0^3 U_\infty^5}{R^3} \delta^3 \right] \right|. \quad (24)$$

Чтобы сделать оценки с помощью этого неравенства, необходимо знать η_s и p_s в зависимости от условий во внешнем потоке. Эти соотношения имеют вид

$$\eta_s = \eta_0(T_s/T_0)^{3/2} [410/(T_s + 110)]; \quad p_s = p_s/R^* T_s,$$

где T_s — температура торможения; R^* — газовая постоянная.

При очень больших скоростях набегающего потока p_s необходимо рассчитывать с учетом диссоциации молекул воздуха. Теперь можно представить Q — отношение левой и правой частей неравенства (24) как некоторую функцию, зависящую от k , δ , R и U_∞ . Отношение Q принимает следующий вид:

$$Q = \frac{\frac{32p_0 U_\infty \delta}{3R} + 2 \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{1/2}}{k \left[\frac{27U_\infty^2}{2} \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{3/2} + \frac{324U_\infty^4 p_0 \eta_s p_s \delta}{R^2} + \frac{432p_0^2 U_\infty^4 \delta^2}{R^2} \left(\frac{3U_\infty \eta_s p_s}{R} \right)^{1/2} + \frac{768p_0^3 U_\infty^5 \delta^3}{R^3} \right]}. \quad (25)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если отношение Q значительно меньше единицы, то членами, учитывающими неньютоновские отклонения в потоке, пренебрегать нельзя; при этом они должны быть сравнимыми с членами второго порядка, характеризующими изменения τ_i и dp/dx в окрестности критической точки. Следует ожидать, что в этом случае процесс уноса массы неньютоновской жидкости отличается от соответствующего процесса для ньютоновской жидкости и, следовательно, параметры теплообмена также будут различаться.

Представляют интерес условия, при которых отклонения от нормального поведения связаны со степенью неньютоновского течения жидкости, которая выражается некоторым значением k . На рис. 3–5 показано семейство кривых, характеризующих зависимость произведения Qk от толщины жидкого слоя δ с числом Маха в качестве параметра. В случае, показанном на рис. 3, радиус сферической обтекаемой носовой части составляет 0,05, 0,1 и 0,3 м. Все три кривые относятся к баллистической траектории для высоты 20 км и $M = 25$. Можно сделать следующие общие выводы:

– при постоянной толщине жидкого слоя не-ньютоновские отклонения в потоке возрастают с увеличением скорости полета;

– за исключением некоторых особых случаев, влияние не-ньютоновского течения жидкости становится более сильным с увеличением толщины жидкого слоя;

– отклонения от нормального течения не-ньютоновской жидкости, характеризующегося некоторым значением k , возрастают с уменьшением радиуса носовой части;

– кривые на рис. 3–5 имеют минимумы, которые сдвигаются в сторону больших значений толщины при увеличении радиуса носовой части.

У жидкостей с таким малым значением k , равным примерно 10^{-10} , отклонения от нормального течения ньютоновской жидкости наблюдаются на высоте 20 км. Для большинства стеклообразных материалов значения k имеют именно такой порядок величины, а многие из них характеризуются гораздо большей степенью уменьшения жидкого слоя под действием касательного напряжения. В соответствии с выражением (21) не-ньютоновское течение не проявляется в непосредственной близости от критической точки. Однако на таком расстоянии, на котором члены третьего порядка относительно τ и $\partial p/\partial x$ уже не являются пренебрежимо малыми, простейшая теория уноса массы стеклообразных материалов становится до некоторой степени неточной. В соответствии с упрощенной аналогией Рейнольдса касательная сила пропорциональна тепловому потоку, поэтому не только характер течения жидкой пленки, но и процесс уноса массы в целом будут подвержены изменениям.

Чтобы определить характеристики процесса уноса массы для не-ньютоновских жидкостей, необходимо решить уравнение (21) совместно с условиями, налагаемыми на процесс теплообмена. На рис. 4 показаны зависимости произведения Qk от δ для высоты 50 км. Чтобы на этой высоте наблюдался какой-нибудь эффект, значение k должно быть приблизительно на два порядка выше, чем при аналогичных условиях на высоте 20 км. Минимумы показанных кривых также смещаются в сторону больших толщин, причем при радиусе носовой части 0,3 м минимум сдвигается так далеко вправо, что выходит за пределы диапазона, представляющего интерес для практических приложений (см. рис. 4).

Следует отметить, что представленные результаты, строго говоря, законны лишь для не-испаряющихся жидкостей, поскольку при вдувании паров в пограничный слой τ уменьшается. Однако в окрестности критической точки градиент давления намного больше, чем τ , так что для уноса массы не-ньютоновских жидкостей, которые частично испаряются, предыдущие результаты являются, по крайней мере, хорошим приближением. Следует упомянуть также, что

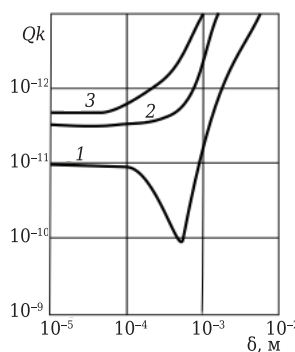


Рис. 3. Произведение Qk в зависимости от толщины δ жидкого слоя при числе Маха $M = 25$, радиусе носовой части тела 0,05 (1), 0,1 (2), 0,3 м (3) и высоте 20 км

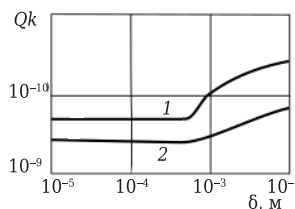


Рис. 4. Произведение Qk в зависимости от толщины δ жидкого слоя при числе Маха $M = 25$, радиусе носовой части тела 0,05 (1), 0,1 м (2) и высоте 50 км

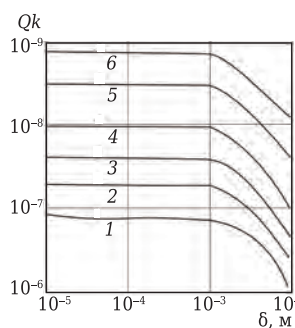


Рис. 5. Произведение Qk в зависимости от толщины δ жидкого слоя и числа Маха при радиусе носовой части тела 30 см и высоте 50 км. Число Маха: 1 — 8; 2 — 10; 3 — 12; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 25

когда пары попадают в пограничный слой, они, помимо отмеченного выше эффекта, оказывают влияние на плотность и вязкость [1], однако в большинстве практических случаев подавляющим по своей величине членом в знаменателе выражения (25) является последний член, в который не входят p_s и η_s .

В статье [1] представлена сопоставительная оценка результатов исследований последних десятилетий для ньютоновских жидкостей и выяснено, при каких условиях следует использовать эти результаты, если течение с уносом массы оплаиваемой жидкости является в какой-то степени не-ньютоновским. Толщину жидкого слоя δ можно рассчитать по следующей формуле:

$$\delta = h_{eff} p_L a / q_0 k, \quad (26)$$

где h_{eff} — эффективная энтальпия разрушающегося материала, которую можно получить [1] в виде функции скорости и высоты полета; p_L — плотность жидкости; q_0 — тепловой поток в критической точке при отсутствии уноса массы.

Толщину жидкого слоя δ можно представить в виде зависимости функции от числа Маха. На рис. 6 показаны результаты, полученные для стекла пирекс, применительно к высоте 20 км

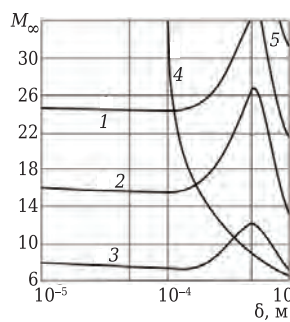


Рис. 6. Влияние различной степени не-newтоновского течения материала модели с физическими свойствами стекла пирекс на характеристики процесса уноса массы при высоте 20 км и радиусе носовой части тела 0,30 м. Значения Qk : 1 — 10^{-11} ; 2 — 10^{-10} ; 3 — 10^{-9} ; 5 — 10^{-12} ; 4 — 6^*

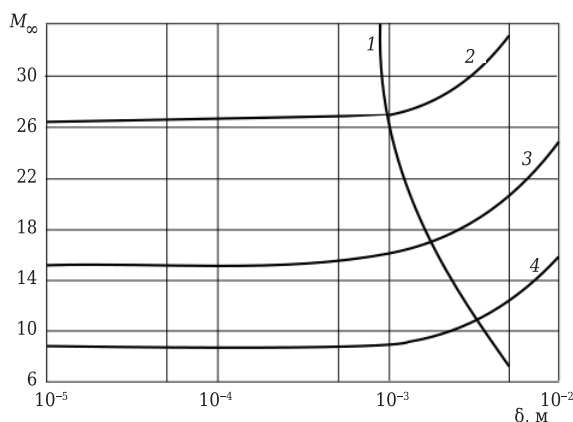


Рис. 7. Влияние различной степени не-newтоновского течения материала модели с физическими свойствами стекла пирекс на характеристики процесса уноса массы при высоте 50 км и радиусе носовой части тела 0,3 м. Значения Qk : 1 — 6^* ; 2 — 10^{-9} ; 3 — 10^{-8} ; 4 — 10^{-7}

и радиусу носовой части 30 см. Кривая 4, обозначенная 6^* , была получена с помощью соотношения (25) с использованием результатов предыдущей работы [3]. Следует отметить, что при числах Маха менее 10 не будут наблюдаться эффекты оплавления, если значение k для стекла пирекс будет меньше 10^{-9} . Однако при больших скоростях, которым соответствуют числа Маха около 30, не-newтоновские течения в потоке будут иметь место при значениях k для стеклообразных материалов порядка 10^{-12} . Весьма вероятно, что такая малая степень проявления эффекта характерна для большинства стекол [6]. На рис. 7 показаны аналогичные результаты для высоты 50 км. Необходимо отметить следующее: чтобы имели место значительные отклонения, необходимо, чтобы значения k были приблизительно на два порядка выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что при движении с гиперзвуковыми скоростями в атмосферах планет поверхности тел подвергаются интенсивному нагреву. В результате этого происходит оплавление теплозащитного покрытия, сопровождающееся уносом массы огнеупорного тела. Изучение уноса массы с поверхности летательного аппарата представляет большой интерес с точки зрения определения точных баллистических параметров.

Одним из эффективных путей снижения тепловых потоков к телу и, следовательно, уменьшения уноса массы огнеупорного покрытия является выбор теплозащитного материала и его установка по поверхности летательного аппарата, которая должна удовлетворять целому ряду аэродинамических и конструктивных требований. Показано, что унос массы теплозащитного покрытия приводит к изменению первоначальной формы тела. Поэтому важно совместно решать задачи обтекания и нагрева тела с учетом абляции поверхности и движения тела по траектории. В наиболее общей постановке проблема поиска оптимальной начальной формы тела представляет собой сложную задачу оптимального управления системой нестационарных уравнений газовой динамики. В данном случае в общей постановке задачи решена проблема о нахождении толщины уноса аблирующего огнеупорного покрытия космического аппарата, движущегося по баллистической траектории и обладающего минимальным суммарным радиационным нагревом поверхности. Получено уравнение абляции, когда унос массы происходит под воздействием конвективного нагрева. Интегрирование уравнений движения с учетом найденных коэффициентов сопротивления и теплообмена позволяет поставить и эффективно решить соответствующие вариационные задачи нахождения оптимальных начальных форм аблирующих поверхностей.

Требования к теплозащитным покрытиям многоразового корабля довольно разнообразны и очень сложны. Например, эти покрытия должны обладать вполне определенными оптическими свойствами, что необходимо для поддержания их температурного режима в орбитальном полете и на участке спуска. Они должны выдерживать большие динамические нагрузки при входе аппарата в плотные слои атмосферы.

Перед конструкторами-разработчиками огнеупорных материалов стоит важная задача по созданию теплозащитных покрытий, способных противостоять без разрушения тепловым потокам, поступающим на корпус космических аппаратов при спуске в атмосфере планет.

Библиографический список

1. **Сидняев, Н. И.** Обзор методик исследования обтекания гиперзвуковым потоком газа тел с разрушающимся покрытием / Н. И. Сидняев // Теплофизика и аэромеханика. — 2004. — Т. 11, № 4. — С. 501–522.
2. **Колесников, А. Ф.** Условия моделирования в дозвуковых течениях теплопередачи от высокосэнтральной точки потока к критической точке затупленного тела / А. Ф. Колесников // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1993. — № 1. — С. 172–180.
3. **Сидняев, Н. И.** Обтекание гиперзвуковых летательных аппаратов в условиях поверхностного разрушения / Н. И. Сидняев. — М.: Физматлит, 2017. — 302 с.

4. **Ковалев, В. Л.** Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике / В. Л. Ковалев. — М. : Физматлит, 2002. — 224 с.
5. **Васильевский, С. А.** Эффект увеличения теплового потока к титановой поверхности при ддуве кислорода в неравновесный пограничный слой / С. А. Васильевский, А. Ф. Колесников, М. И. Якушин // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1991. — № 4. — С. 148–155.
6. **Финченко, В. С.** Программный комплекс AIRSOL для расчета аэродинамического и радиационного воздействия на космические летательные аппараты / В. С. Финченко, С. И. Шматов // Актуальные вопросы проектирования космических систем и комплексов : сб. науч. тр. — 2005. — Вып. 6. — С. 394–401.
7. **Лукашевич, В. П.** Космические крылья / В. П. Лукашевич, И. Б. Афанасьев. — М. : Лента Странствий, 2009. — 496 с.
8. **Горский, В. В.** О применении полной термохимической модели разрушения углерода к задаче разрушения углепластика в условиях нестационарного нагрева / В. В. Горский, А. В. Запривода // ТВТ. — 2014. — Т. 52, № 2. — С. 240.
9. **Гришин, А. М.** Термохимическое разрушение углепластика при многократном импульсном нагружении / А. М. Гришин, А. Д. Парашин, А. С. Якимов // ФГВ. — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 87.
10. **Feldhuhn, R. N.** Heat transfer from a turbulent boundary layer on a porous hemisphere / R. N. Feldhuhn // AIAA Paper. — 1976. — № 76-119.
11. **Глазунов, А. А.** Аэродинамический нагрев топливных баков космического разгонного блока при спуске в атмосфере / А. А. Глазунов, В. Д. Гольдин, В. Г. Зеерев [и др.] // Вестн. Томск. гос. ун-та. Матем. и мех. — 2011. — № 4(16). — С. 79–95.
12. **Самарский, А. А.** Введение в теорию разностных схем / А. А. Самарский. — М. : Наука, 1971. — 552 с.
13. **Гофман, А. Г.** Теоретическое исследование термохимического разрушения графита в высокоэнтальпийном воздухе / А. Г. Гофман, А. М. Гришин // ПМТФ. — 1984. — № 4. — С. 107.
14. **Бейкер.** Влияние неравновесных химических процессов на сублимацию графита / Бейкер // Ракетная техника и космонавтика. — 1977. — Т. 15, № 10. — С. 21.
15. **Gubta, R. N.** A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30000 K / R. N. Gubta, J. M. Yoss, R. A. Thompson, K. P. Lee // NASA-RP-1232. — 1990.
16. **Anna, A.** Computational modeling of surface catalysis for graphite exposed to high-enthalpy nitrogen flow / A. Anna, I. D. Boyd, V. Colombo [et al.] // Specialists Meeting. — AVT-199/RSM-029. — 2012. ■

Получено 11.10.19

© Н. И. Сидняев,
Э. В. Белкина, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

IREFCON — 13-й Международный индийский конгресс по огнеупорам

Огнеупоры:

- для изоляции тепловых агрегатов
- для службы в условиях высокотемпературной коррозии/эрозии
- для службы в условиях высокотемпературных нагрузок
- для улучшения качества продукции и повышения производительности тепловых агрегатов
- для разработки высокоэффективных технологий

IREFCON
13th INDIA
INTERNATIONAL
REFRACTORIES
CONGRESS

12–14 февраля 2020 г.
г. Калькутта, Индия

www.irefcon.org

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов*

Матричные системы многих видов бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) характеризуются определенным содержанием высокодисперсных компонентов кремнеземистого состава — кремнезелей, наночастиц SiO_2 (в ВКВС разного состава), а также дисперсного кремнезема («микросилики», или «микрокремнезема» — МК). Рассмотрена степень их дисперсности и гидратации (лиофильности), определяемая их удельной поверхностью. Показано, что дисперсионная среда ВКВС, содержащих SiO_2 , является относительно концентрированным кремнезольем. Наночастицы SiO_2 в ВКВС по своим гидрофильным и коллоидно-химическим характеристикам при сопоставимой дисперсности аналогичны обычным кремнезолям. Преимущество наночастиц SiO_2 в ВКВС по сравнению с кремнезолями состоит в том, что они характеризуются полидисперсностью (от 5–10 до 100 нм) и более чистым химическим составом. Кремнезоли, как правило, содержат 0,2–0,4 % Na_2O . По сравнению с БЦОБ на кремнезольном вяжущем преимущество применения ВКВС в качестве матричной системы керамобетонов состоит в том, что в ней в оптимальном соотношении присутствуют все компоненты — не только вяжущие в виде наночастиц и микрозаполнители (как аналог МК) в виде частиц 0,1–2,0 мкм, но и полидисперсные частицы (1–100 мкм) корундового или высокоглиноземистого состава.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), матричная система, ВКВС, кремнезоли, керамобетоны, связанная вода, наночастицы, микрокремнезем (МК), кварцевое стекло.

С точки зрения перспективы развития различных направлений в области создания технологий и производств неорганических материалов (БЦОБ в том числе) с использованием различных видов кремнезема SiO_2 весьма важным является то обстоятельство, что кремний после кислорода является вторым элементом в литосфере Земли. Вследствие высокой прочности связи Si–O (445 кДж/моль) земная кора более чем на 50 % состоит из кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, что предопределяет широкое применение этих материалов. С другой стороны, в отличие от традиционных областей применения SiO_2 за последнее десятилетие замечен интенсивный рост областей науки и техники, связанных с получением и применением различных коллоидных (нанодисперсных) и микрогетерогенных форм кремнезема с развитой поверхностью — зольей, гелей и порошков. Обобщающие

современные данные о нанокремнеземе приведены в монографиях [1, 2]. Технологические аспекты применения нанодисперсных кремнезёмов применительно к нанотехнологиям в области силикатного материаловедения рассмотрены в обзорах [3–6]. Следует отметить, что в настоящее время нанодисперсный SiO_2 является лидером мирового рынка наноматериалов [1, 2].

В литературе широко распространено понятие «коллоидный кремнезем», представленное в монографии Айлера [7] как стабильные дисперсии или золи, состоящие из дискретных аморфных частиц. Гидрозоли кремнезема — представители нанодисперсных оксидных систем, чрезвычайно широкое применение которых обусловлено полимерной природой частиц, присутствием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп. По степени значимости и уровню практической реализации технология получения кремнезольей или гидрозольей кремнезема является, по-видимому, наиболее ярким примером нанотехнологий в области неорганического материаловедения [1–5].

В настоящей статье рассмотрены аспекты применения различных видов высокодисперсного кремнезема для получения преимущественно БЦОБ. В настоящее время широкое применение находят БЦОБ на кремнезольном вяжущем [8–12], а также керамобетоны, получаемые на

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г.



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

основе ВКВС как кремнеземистых, так и композиционных составов, содержащих нанодисперсный SiO_2 [13–22].

В технологии получения как НЦОБ, так и БЦОБ на кремнезольном вяжущем в качестве эффективного компонента в состав матричной системы вводят высокодисперсный кремнезем, получивший название «микросилика» или «микрокремнезем» (МК) [8, 11, 23–26]. С экономической и экологической точки зрения в данном случае важен тот факт, что МК является отходом производства при получении кремния, ферросилиция и силикомарганца [24]. В мировой практике в производстве огнеупорных бетонов чаще всего применяют МК марки Elkem Microsilica, производимый в Норвегии. Содержание SiO_2 в нем составляет 96–97,5 %, $S_{\text{уд}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$ [24, 26].

ВКВС И ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ИХ КОЛЛОИДНОГО КОМПОНЕНТА (НАНОЧАСТИЦ)

Основные этапы развития исследований, разработки технологий и их промышленной реализации в области кварцевой керамики, ВКВС и керамобетонов рассмотрены в публикациях [13–18, 27–30]. При изучении реотехнологических и вяжущих свойств ВКВС на основе плавленного кварца, кварцевого песка, рядового (28 % Al_2O_3) и муллитокорундового шамота (76 % Al_2O_3), полученных мокрым измельчением, было установлено [31–33], что на их свойства значительно влияет содержание в исходной системе коллоидного компонента — тонкодисперсной фракции твердой фазы ВКВС, остающейся в дисперсионной среде после ультрацентрифугирования или длительного (до 100 сут) отстаивания разбавленных суспензий. Если верхний предел размеров частиц после ультрацентрифугирования не более 30 нм, то после отстаивания он составляет 100–200 нм. Как было показано [31], коллоидный компонент ВКВС имеет сложный состав, поскольку включает не только остатки основной твердой фазы, но и продукты намола мелющих тел или примеси, перешедшие в дисперсионную среду при растворении поверхности размалываемых частиц. Кроме того, для ВКВС кремнеземистого состава, полученных с применением корундовых или высокоглиноземистых мелющих тел и (или) футеровки, характерно одновременное формирование зольей SiO_2 и Al_2O_3 с малым периодом жизни, мгновенно вступающих в реакцию взаимодействия с выделением на поверхности кремнезема алюмокремниевой кислоты [32]. Концентрацию коллоидного компонента $C_{\text{к.к}}$ целесообразно выражать как абсолютной величиной $C_{\text{к.к}}$ (г/л) дисперсионной среды, так и приведенной концентрацией $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ (%) по отношению к общей массе твердой фазы ВКВС [31].

Проведены детальные исследования влияния $C_{\text{к.к}}$ (наночастиц размерами <30 нм) в базовой ВКВС на основе кварцевого песка, характеризующейся $C_V = 0,73$ и содержащей 0,74 % коллоидного компонента, на свойства отливок, полученных методом шликерного литья [31]. При этом изучали следующие характеристики: пористость $P_{\text{отл}}$ и предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ высушенных отливок, их поровую структуру (средний радиус пор r), а также потери массы при прокаливании $m_{\text{п}}$ после сушки. Для расширения интервала содержания $C_{\text{к.к}}$ на основе базовой (исходной) ВКВС были подготовлены ее обогащенный и обедненный по $C_{\text{к.к}}$ варианты.

Из рис. 1 следует, что снижение $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ от 0,74 (исходное значение) до 0,30 % сопровождается более чем двукратным снижением прочности. Между тем трехкратное увеличение $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ от 0,74 до 2,22 % приводит только к незначительному (~25 %) росту $\sigma_{\text{изг}}$. При минимальном значении $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ (0,01 %) по сравнению с максимальным значением $\sigma_{\text{изг}}$ снижается в 50 раз. Содержание $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ существенно влияет на пористость отливки: чем выше $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$, тем ниже $P_{\text{отл}}$. С увеличением $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ существенно уменьшается r и увеличивается $m_{\text{п}}$. Установлено, что аналогичная зависимость изученных свойств наблюдается и в том случае, если за показатель $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ принимать концентрацию частиц размерами до 50 и даже 100 нм. В этом случае для исходной ВКВС содержание наночастиц увеличивалось до 1,25 и 1,80 % соответственно.

Исходя из приведенных данных [30–34], сделано предположение, что дисперсионная среда ВКВС кремнеземистого состава (кварцевого стекла, плавленного кварца, кварцевого песка), полученных мокрым измельчением при температуре 80–90 °С, может считаться относительно концентрированным кремнезольем. Отличие последнего от обычных кремнезольей, получаемых жидкофазной конденсацией [1, 2], заключается в том, что он состоит из частиц, образовавшихся за счет как механохимического диспергиро-

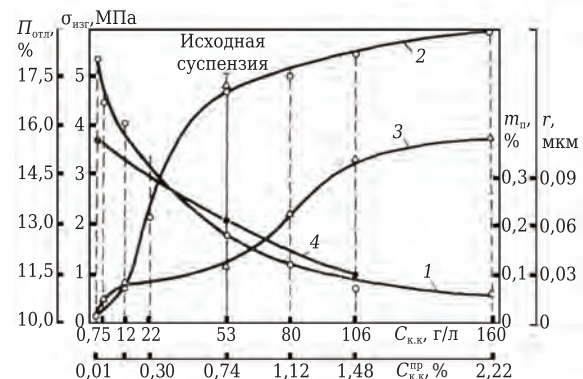


Рис. 1. Влияние $C_{\text{к.к.}}$ и $C_{\text{к.к.}}^{\text{пр}}$ в исходной ВКВС кварцевого песка ($C_V = 0,73$) на $P_{\text{отл}}$ (1), $\sigma_{\text{изг}}$ (2), $m_{\text{п}}$ (3) и r (4) отливок на ее основе

вания, так и конденсации растворимых форм кремнезема (<30 нм). Из данных [30–34] следует, что коллоидный компонент на основе кварцевого песка как по дисперсности, так и по вязущим свойствам является аналогом коллоидного кремнезоля. Например, массовая доля коллоидного компонента в дисперсионной среде ВКВС плавленного кварца с C_V 75 % составляет от 20 до 30 %, что сопоставимо с некоторыми видами промышленных кремнезелей [1, 2, 8]. Так, согласно табличным данным [8, с. 35], у кремнезелей с размерами частиц от 4 до 75 нм концентрация SiO_2 находится в пределах 15–50 %.

Следует отметить, что в процессе стабилизации ВКВС кремнеземистых или алюмосиликатных составов механическим гравитационным перемешиванием в них существенно возрастает $C_{к.к.}$, особенно в тех случаях, когда процесс осуществляется в щелочной области pH [14, 15]. Это может свидетельствовать о том, что данный эффект, обусловленный дополнительным поверхностным растворением частиц твердой фазы, ускоряется в щелочных средах [3, 14, 15]. При стабилизации ВКВС с исходной температурой 60–70 °C происходит поликонденсация кремниевой кислоты. Этот процесс, как известно [1, с. 187], существенно ускоряется в интервале 60–90 °C при перемешивании. Стабилизация ВКВС при перемешивании сопровождается резким уменьшением вязкости суспензий, а также значительным снижением пористости и ростом прочности отливок, полученных из стабилизированных ВКВС. При этом следует отметить, что максимальный эффект как увеличения $C_{к.к.}$ (в 1,5 раза), так и снижения пористости (от 22 до 14,5 %) или повышения $\sigma_{изг}$ (от 4,4 до 7,8 МПа) отмечен у ВКВС муллитокорундового состава, содержащей 76,0 % Al_2O_3 и 19,5 % SiO_2 (см. рис. 5 статьи [32]). Можно предположить, что такой существенный эффект процесса стабилизации объясняется следующим. Образовавшиеся при стабилизации кремниевые или алюмокремниевые кислоты в процессе сушки полимеризуются до размера частиц 3–10 нм. Эти наночастицы «упаковываются» в зазорах измельченных частиц размерами 30–100 нм, что снижает пористость и повышает прочность материала. Кроме того, мельчайшие наночастицы в ВКВС характеризуются своеобразным «смазывающим» действием, способствующим уплотнению системы в процессе структурообразования [14, 15].

Весьма важным с технологической точки зрения является тот факт, что частицы твердой фазы ВКВС имеют высокую степень полидисперсности. Это является необходимым условием для достижения повышенной C_V (до 70–83 %) различных материалов [14, 28]. В промышленных условиях для получения повышенной полидисперсности ВКВС как кремнеземистых, так и высокоглиноземистых составов реализован

технологический процесс мокрого измельчения, предусматривающий введение в состав загрузки 10–15 % «затравочной» суспензии плавленного кварца или слива — отходов центробежного формования кварцевых огнеупоров [14–22, 28]. Преимущественно из этой части загрузки при «вторичном» их измельчении формируется или нарабатывается оптимальное содержание частиц коллоидной дисперсности. Их положительное влияние при мокром измельчении состоит в ускорении процесса за счет «смазывающего» эффекта [19, 20]. Применительно к высокоглиноземистым ВКВС [19–22], содержащим наночастицы как SiO_2 , так и Al_2O_3 [17], важными являются протекающие в них процессы кислотно-основного взаимодействия [14, 15]. Известно, что подобные реакции между твердой и жидкой фазами происходят на поверхности их раздела, поэтому определяющим в этом процессе является не только объемное соотношение компонентов, но и размер межфазной поверхности. Даже относительно низкое содержание наночастиц SiO_2 в этих системах благодаря высокой удельной поверхности переводит их по классификации, приведенной в статье [16], из кислотно-амфотерных групп ВКВС в кислые. Этот процесс сопровождается значительным улучшением реотехнологических свойств ВКВС.

ДИСПЕРСНОСТЬ И ГИДРОФИЛЬНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА

Рассматриваемые в статье высокодисперсные виды кремнезема для их применения в технологии БЦОБ с точки зрения коллоидной химии характеризуются как лиофильные золи — термодинамически равновесные дисперсные системы, которые не требуют стабилизации [1–4]. Принято считать, что частицы гидрозоля кремнезема по своему строению подобны глобулам водорастворимых полимеров. Из-за высокой лиофильности граница между внутренним поверхностным слоем частицы и его внешней частью размыта. Как следует из рис. 2, мицелла гидрозоля включает ядро, слой потенциалопределяющих ионов $[SiO_3]^{2-}$ и примыкающий к ним слой наиболее прочно удерживаемых противоионов $(n - x)H^+$, рядом с которым располагается диффузный слой, содержащий остальные противоионы $2xH^+$.

Таким образом, мицелла состоит из ядра и ионогенной части, образованной двумя ионными слоями — адсорбционным и диффузным. Из рассмотренной схемы очевидно, что гидрозоли кремнезема являются высоколиофилизированными дисперсными системами. Их агрегативная устойчивость в кислой области определяется преимущественно гидрофильностью поверхности SiO_2 , способной к образованию водородных связей, которые определяют появление граничных по-

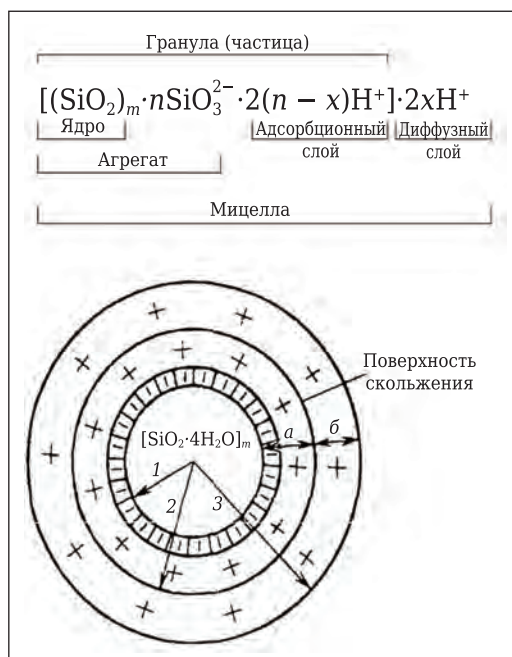


Рис. 2. Схема строения мицеллы кремнезоля: «-» — потенциалопределяющие ионы $[\text{SiO}_3]^{2-}$; «+» — противоионы H^+ ; m — число молекул $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в ядре; a — адсорбционный слой; b — диффузный слой противоионов; 1 — ядро; 2 — коллоидная частица; 3 — мицелла

лимолекулярных гидратных слоев. Согласно [1, с. 253] толщина гидратного слоя, состоящего из молекул, связанных водородными связями с поверхностью частиц, составляет 3–10 нм. Наличие этого слоя приводит к проявлению сил взаимодействия между частицами при условии перекрытия поверхностных слоев. Эти силы, называемые структурными, обеспечивают существование структурной составляющей расклинивающего давления. Следует отметить, что наночастицы SiO_2 в ВКВС кремнеземистого состава характеризуются аналогичным строением [3–5].

Известно, что не только наночастицы, но и все частицы твердой фазы ВКВС стабилизированы благодаря присутствию двойных или адсорбционно-сольватных слоев, которые увеличивают «кажущийся», или эффективный, диаметр частиц. Если для средних или крупных частиц этот эффект незначителен, то для наночастиц он весьма ощутим. По оценкам автора настоящей статьи, толщина гидратных слоев как кремнезоль, так и наночастиц в ВКВС составляет 2–3 нм. Известно [34, с. 112], что связанная вода согласно энергетическому критерию удерживается в системе за счет химических и физико-химических сил, действующих со стороны поверхностных частиц. За счет этих сил изменяются подвижность и свойства воды по сравнению со свободной водой в объеме. С технологической точки зрения при рассмотрении гидратированной структуры наночастиц всю связанную воду удобно подразделять на физически и химически связанную (рис. 3). Между

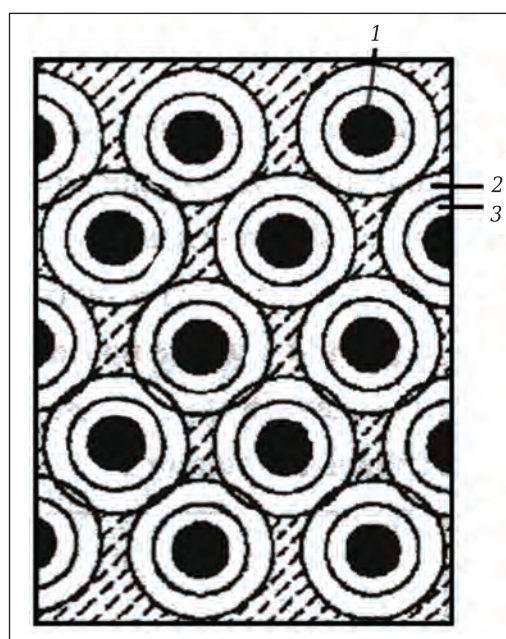


Рис. 3. Структура гидратированных наночастиц: 1 — наночастица; 2 — физически связанная вода; 3 — химически связанная вода

тем все категории связанной воды в процессе получения материалов должны быть удалены на различных технологических стадиях. Если физически связанная вода удаляется при сушке (100–110 °С), то дегидратация химически связанной воды происходит вплоть до высоких температур (1000–1100 °С).

При исследовании коллоидного компонента, выделенного упариванием фугата из ВКВС кварцевого песка установлено, что его $S_{уд} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$, а m_n предварительно высушенной при 110 °С пробы достигает 12 %. Вычисленный по этим величинам среднестатистический диаметр наночастиц составил 9,5 нм [31]. Расчеты, выполненные на основании этих данных, позволили сделать важный вывод: во всех случаях 1 м^2 поверхности нанодисперсного SiO_2 связывает примерно 0,45 мг жидкости, что соответствует толщине слоя химически связанной жидкости около 0,5 нм (два молекулярных слоя) [31]. Толщина слоя физически связанной жидкости, удаляемой при сушке, предположительно составляет 1–2,5 нм, т. е. суммарная толщина слоя составляет от 1,5 до 3,0 нм. С учетом этих данных представляется возможным ориентировочно оценить массовую долю физически и химически связанной воды в зависимости от дисперсности или удельной поверхности наночастиц кремнезоль (рис. 4, 5).

Из рис. 4 следует, что в интервале размеров наночастиц кремнезоля от 5 до 75 нм их $S_{уд}$ находится в пределах 500–50 $\text{м}^2/\text{г}$. Исходя из предположения, что 1 м^2 поверхности кремнезоля связывает 0,45 мг химически связанной воды,

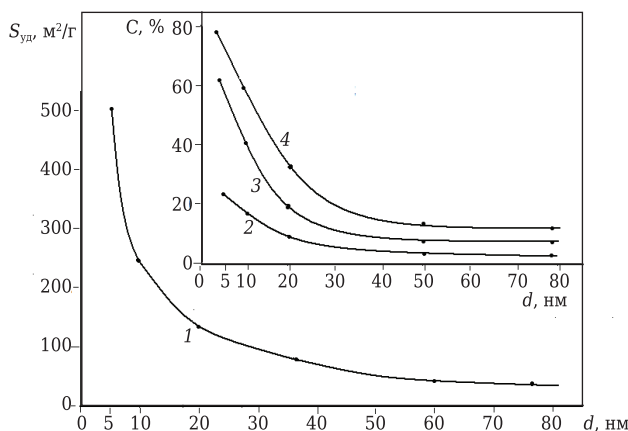


Рис. 4. Влияние среднего размера частиц кремнезоль d на $S_{уд}$ (1), массовое содержание C химически связанной воды в расчете на 1 м² поверхности (2) и суммарное содержание физически и химически связанной воды на 1 м² поверхности при толщине гидратной пленки 1,5 (3) и 2,5 нм (4)

очевидно, что в принятом интервале размеров частиц масса связанной воды на 1 г кремнезоля увеличивается от 2 до 22,5 % для частиц кремнезоля размерами 75 и 5 нм соответственно (см. рис. 4, кривая 2). Кроме указанной категории химически связанной воды, как это следует из рис. 3, частицы окружены также пленкой физически связанной воды толщиной 1–2 нм. При этом кривая 3 (см. рис. 4) соответствует предположению, что общая толщина пленки составляет 1,5 нм (0,5 нм химически и 1,0 нм физически связанная вода), а кривая 4 — общей толщине пленки 2,5 нм (0,5+2,0 нм). Причем, судя по ходу кривых 3 и 4, доля связанной воды резко увеличивается по мере уменьшения диаметра частиц.

ДИСПЕРСНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ГИДРАТАЦИИ НАНОКРЕМНЕЗЕМА КАК ВАЖНЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

По оценкам автора настоящей статьи, толщина гидратных слоев кремнезоль не превышает 3 нм. Исходя из этого на рис. 5 показана зависимость отношения эффективного объема частиц V_2 (с учетом объема гидратной оболочки) к истинному (негидратированному) объему частиц золя V_1 . Из рис. 5, а следует, что по мере уменьшения d V_2/V_1 резко увеличивается. Так, если для частиц с $d = 100$ нм (0,1 мкм) их эффективный объем превышает истинный на 19 % ($V_2/V_1 = 1,19$), то для частиц с $d = 5$ нм он возрастает более чем в 10 раз. Если для частиц с $d = 1$ мкм объем гидратированного слоя составляет около 2 % (см. рис. 5, б), то для частиц среднего и крупного размеров он занимает ничтожную долю. Вследствие гидратируемости эффективная, или кажущаяся, плотность наночастиц существенно изменяется. Даже с учетом повышения плотности связанной воды (для нее принимали значе-

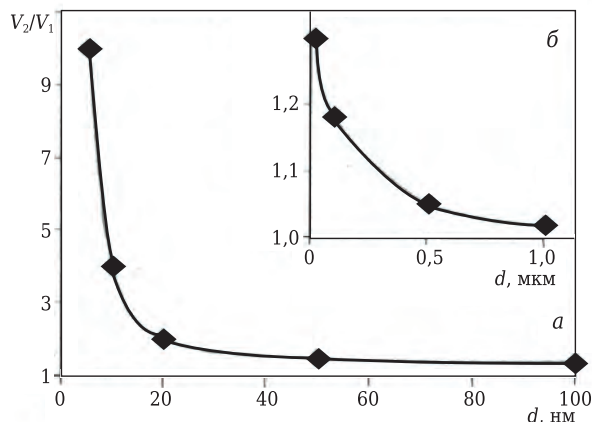


Рис. 5. Зависимость отношения V_1/V_2 для частиц аморфного кремнезема диаметром d 5–100 нм (а) и 0,1–1 мкм (б)

ние 1,20 г/см³) расчетные значения плотности золь аморфного кремнезема (2,20 г/см³) составили для частиц диаметром 0,5 мкм 2,16, 100 нм 2,04, 50 нм 1,91 и 10 нм 1,44 г/см³ соответственно. По мере снижения кажущейся плотности частиц уменьшается разница в ее показателях для гидратированной частицы и воды (один из факторов скорости осаждения по Стоксу). Так, для частиц с $d = 10$ нм эта разница уменьшается почти в 3 раза (от 1,2 до 0,44 г/см³), что свидетельствует о невозможности применения метода седиментации для анализа наночастиц SiO_2 [4].

С учетом изложенного фактор дисперсности, определяемый степенью гидратации, во многом является важнейшим для коллоидно-химических и технологических характеристик применяемых в производстве кремнезоль. Это подтверждается данными рис. 6, приведенного в публикации [7]. Из рис. 6 видно, что на предельно достижимые концентрации стабилизированных водных кремнезоль влияет в основном дисперсность (диаметр) частиц. Так, при увеличении d от 10 до 50 нм объемная доля кремнезоля повышается от 12 до 45 % (см. рис. 6, кривая 3). Это обусловлено тем, что по мере снижения d пропорционально увеличивается доля связанной дисперсионной среды. Это сопровождается повышением эффективного объема твердой фазы в системе и значительным ростом ее вязкости (снижением текучести). Например, если допустить, что размер гидратного слоя частиц любых размеров кремнезоль постоянен и составляет 2,5 нм, то с его учетом исходный диаметр, например, $d = 10$ нм увеличивается до 15 нм, а исходный диаметр $d = 50$ нм — до 55 нм. Однако если эффективный объем золя (с учетом связанной воды) в первом случае повышается в 3,7 раза, то во втором — только в 1,33 раза. Исходя из этого можно предположить, что эффективный объем твердой фазы для всех показанных на рис. 6 кремнезоль сопоставим несмотря на

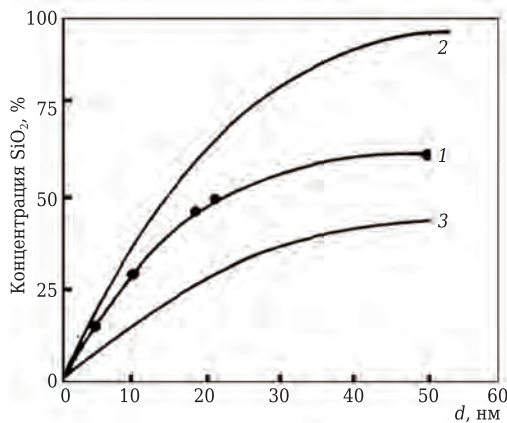


Рис. 6. Зависимость максимальной концентрации стабилизированных водных зелей кремнезема от размера частиц d при pH 9,5: 1 — концентрация, мас. %; 2 — концентрация, г/100 мл; 3 — объемная доля SiO_2 ($\times 100$)

большую разницу показателей их C_v . И поэтому несмотря на то, что реальная C_v находится в широких пределах, показатели их эффективного объема с содержанием твердой фазы, по всей видимости, сопоставимы и по ориентировочным данным находятся в пределах 50–60 %. Как следует из рис. 6, аналогичный характер зависимости отмечается и для массовой концентрации кремнезелей (кривые 1, 2). Так, при увеличении d от 5 до 50 нм она увеличивается от 12 до 60 % (кривая 1). Из рис. 5 и 6 очевидно, что по мере уменьшения диаметра наночастиц существенно увеличивается их усадка как в процессе сушки, так и после термообработки.

С учетом изложенного одна из проблем, связанных с применением кремнезелей, особенно с повышенной дисперсностью, состоит в сохранении целостности или сплошности пленки при высыхании (превращение золь в высушенный гель). Вследствие значительных усадочных напряжений в высушенном геле могут образовываться трещины. Исходя из влияния дисперсности кремнезелей на их показатели связанной воды, которая удаляется в процессе как сушки, так и термообработки, становится очевидной проблема усадки бетонов при их применении. Так, в статье [35] отмечается, что «при использовании кремнезелей в огнеупорных бетонах возникла проблема их высокой усадки, в результате чего возникали высокие тепловые напряжения» и т. д. Для исключения или уменьшения усадочных напряжений в подобных случаях согласно [7, с. 505] целесообразно применять полидисперсные кремнезолы. При использовании кремнезелей полидисперсного состава (100, 22 и 7–10 нм) дефекты при сушке не отмечаются благодаря тому, что в высушенном геле промежутки между крупными частицами заполняются более мелкими, что существенно уменьшает возникающие при сушке напряжения (рис. 7).

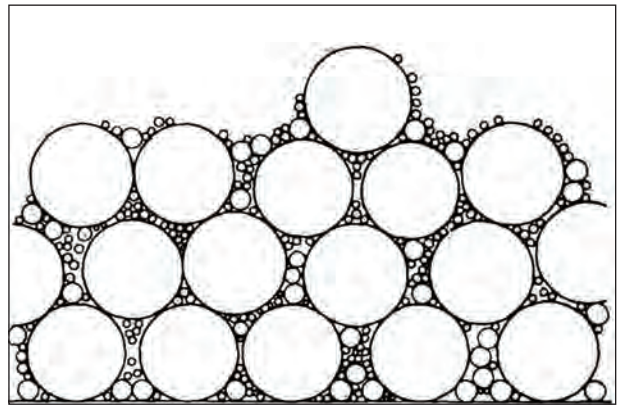


Рис. 7. Схема формирования прочного геля из полидисперсных частиц кремнезоля

В связи с изложенным следует отметить, что в рассматриваемом аспекте частицы коллоидного компонента в ВКВС по сравнению с практически монодисперсными кремнезольями отличаются тем преимуществом, что характеризуются высокой степенью полидисперсности [5, 6]. В процессе структурообразования это позволяет исключить усадочные напряжения и создавать низкоусадочные или даже безусадочные структуры, которые близки к схематически показанным на рис. 7.

Важность дисперсности и степени гидратации частиц кремнезелей при их применении в качестве вяжущего в технологии БЦОБ представлена в статье [11]; в ней описан выбор оптимальных характеристик промышленных видов кремнезелей для получения БЦОБ на этом виде связки. В статье [11] представлены также высокоглиноземистые огнеупорные бетоны, состоящие из 66,5 % полифракционного табулярного глинозема фирмы Алматис и 28,5 % реактивного глинозема двух типов, 5 % МК Elkem и 5 % (по влажному) кремнезелей пяти разных производителей. Кремнезолы характеризовались различной массовой концентрацией (от 30 до 50 %) и средним диаметром частиц от 8 до 80 нм. По аналогии с ранее рассмотренными данными (см. рис. 6) по мере увеличения диаметра частиц от 8 до 80 нм концентрация кремнезелей повышалась от 30 до 50 %. Поэтому для поддержания равного значения влажности формовочной смеси (4,8 %) количество дополнительно вводимой в нее воды изменялось от 1,3 % ($d = 8,0$ нм, $C = 30$ %) до 2,3 % ($d = 80$ нм, $C = 50$ %). В связи с этим реальное содержание «твердого» кремнезоля в смеси (без жидкости) колебалось от 1,5 до 2,5 %. В результате изучения текучести или растекаемости бетонных смесей равной влажности (4,8 %) установлено, что максимальный показатель саморастекающихся масс отмечается у составов с

кремнезольной минимальной дисперсности (80 нм) при концентрации 40 и 50 %.

Весьма важным при этом является то обстоятельство, что дисперсность и концентрация кремнезольных дисперсий значительно влияют на пористость образцов после сушки и обжига. При этом характерна закономерность: чем ниже дисперсность, тем меньше пористость бетонов. Так, у бетонов на кремнезольной с $d = 80$ нм ($C = 50$ %) она составляет 10 %, а с $d = 8$ нм ($C = 30$ %) 14,7 %. После обжига при 1500 °С минимальное значение пористости (6,6 %) отмечается также у образцов с кремнезольной минимальной дисперсности (80 нм). По всей видимости, благодаря этому высокотемпературная прочность при изгибе (при 1450 °С) образцов на кремнезольной с $d = 80$ нм в 1,5 раза выше, чем у образцов на кремнезольной с $d = 14$ нм. Следует отметить, что и авторы статьи [10] использовали кремнезоль с размерами частиц 70–90 нм. Таким образом, оптимальными для БЦОБ являются относительно крупнодисперсные кремнезолы с пониженной степенью гидратации.

МК КАК МИКРОЗАПОЛНИТЕЛЬ В МАТРИЧНЫХ СИСТЕМАХ БЦОБ

Известно, что в технологии как НЦОБ, так и СНЦОБ высокоглиноземистых составов повсеместно используют добавки МК [23–26]. Благодаря их введению достигаются несколько эффектов: улучшаются реотехнологические свойства исходных формовочных систем с понижением их водопотребности; за счет взаимодействия CaO как компонента ВГЦ образуется гидросиликат кальция, способствующий формированию мелкопористой структуры; за счет высокотемпературного взаимодействия с высокодисперсным Al_2O_3 образуется муллит, что улучшает термомеханические свойства бетона и обеспечивает его объемопостоянство [23–25]. Если первоначально добавки МК практиковались преимущественно в технологии получения НЦОБ, то в последующем весьма часто их начали применять при получении БЦОБ на кремнезольном вяжущем [10–12]. И в том, и в другом случае добавка МК оказывает полифункциональный эффект, состоящий в улучшении как реотехнологических свойств исходных формовочных систем, так и свойств огнеупорных бетонов, полученных с этой добавкой. Известно, что размер частиц в матричных системах НЦОБ (реактивный глинозем, ВГЦ) значительно крупнее, чем у МК. В этом случае вводимые частицы МК являются своеобразным микрозаполнителем. При смешивании (сuspension) они упаковываются в зазорах между относительно крупными частицами матричной системы, что сопровождается вытеснением части дисперсионной среды [5].

Таким образом, за счет введения микрозаполнителя — МК представляется возможным

уменьшить или вязкость формовочной системы при равных значениях влажности, или влажность при сохранении той же вязкости, что и системы без добавки. Применительно к БЦОБ на кремнезольном вяжущем добавки МК в шкале дисперсности компонентов занимают среднее положение между частицами кремнезоля (<0,1 мкм) и реактивными разновидностями используемого реактивного глинозема и тем самым способствуют как улучшению реологических свойств формовочных систем, так и снижению пористости бетона. Введение 3–5 % МК в состав огнеупорных бетонов высокоглиноземистого и корундового составов способствует их относительно низкотемпературному упрочнению вследствие муллитобразования при пониженных температурах [25]. В технологии получения как цементных, так и бescементных огнеупорных бетонов, связанной с введением в состав формовочных систем высокодисперсных порошков (типа МК), особое внимание уделяют разработке и применению добавок, обеспечивающих как их разжижение, так и стабилизацию (устойчивость во времени). Введение этих разжижающих, пластифицирующих или поверхностно-активных добавок обычно должно сопровождаться интенсивным перемешиванием [15, 36].

В технологии производства ВКВС и керамобетонов корундовых, муллитовых и высокоглиноземистых составов рассмотренный эффект введения МК реализован не только по принципиально новой, но и по более эффективной технологии [37]. Первоначально в ВКВС муллитового или высокоглиноземистого (бокситового) состава вводили оптимальное количество (10–12 %) высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) посредством «слива» — отходов производства сталеразливочных огнеупоров, изготовленных методом центробежного литья [28]. В последующем «наработка» ВДКС с более высокой степенью дисперсности осуществлялась непосредственно при мокром помоле ВКВС боксита за счет эффекта селективного измельчения [14, 37]. Поэтому вводимое кварцевое стекло (10 %) на конечной стадии помола сосредотачивалось в самых тонких фракциях (до 0,5–2,0 мкм). Значительная часть ВДКС при этом имела размер наночастиц (<0,1 мкм). Таким образом, в процессе совместного мокрого измельчения формируется система, заменяющая по дисперсности как кремнезоль (<100 нм), так и МК (1–3 мкм) в БЦОБ на кремнезольных связках с МК. В отличие от МК, характеризующегося, как правило, повышенным содержанием примесей и низкой полидисперсностью, частицы ВДКС, полученные совместным помолом, характеризуются как повышенным содержанием SiO_2 (до 99 %), так и значительной полидисперсностью.

Таким образом, присутствие в ВКВС оптимального содержания как наночастиц (<100 нм),

так и ультрадисперсных частиц размерами 0,1–2,0 мкм (как аналога МК), нарабатываемых в процессе совместного мокрого измельчения, определяет их повышенную полидисперсность. По сравнению с матричными системами БЦОБ на кремнезольном вяжущем, содержащем МК, это определяет пониженную вязкость ВКВС при сравнимых концентрациях. Вследствие этого, как показано в публикациях [14, 15], для высокоглиноземистых ВКВС с оптимальным содержанием ВДКС достижимы значения $C_v = 0,71 \div 0,73$ (пористость отливок из смешанных ВКВС снижается до 13,5–16,0 %). Кроме того, за счет этих факторов при структурообразовании матричной системы из ВКВС формируется более тонкопористая структура. Повышенная степень полидисперсности ВДКС по сравнению с МК обеспечивает как пониженную температуру начала процесса мулитообразования в высокоглиноземистых системах, так и более низкотемпературное упрочнение материала [15, 19–22].

Если высокодисперсные частицы ВДКС в составе ВКВС характеризуются содержанием SiO_2 до 99 % и незначительным количеством (до 0,3 %) нежелательных примесей (Fe_2O_3 , Na_2O и др.), то применяемый в технологии огнеупорных бетонов МК отличается суммарным содержанием стеклообразующих щелочных оксидов Na, K, Mg и Ca от 0,5 до 4 % [26]. В связи с этим присутствие щелочных примесей как в кремнезоль, так и в МК ухудшает термомеханические свойства бетонов. Это предположение основывается на известных экспериментальных данных о влиянии чистоты МК на высокотемпературную прочность СНЦОБ [26], согласно которым высокотемпературный (1400 °C) предел прочности при изгибе бетонов, содержащих в матричной системе 5 % МК с 98, 95 и 92 % SiO_2 , составляет 8,2, 4,0 и 3,4 МПа соответственно.

С учетом установленной эффективности добавок ВДКС в последующих исследованиях [38, 39] была поставлена аналогичная задача применительно к использованию для этой цели высокодисперсного кварца (кварцевого песка), как более распространенного и дешевого материала. На основе прежних исследований [40, 41] были установлены вяжущие свойства ВКВС на основе кварцевого песка. Авторы статей [38, 39] методом мокрого измельчения в промышленной мельнице с высокоглиноземистой футеровкой и такими же мелющими телами получали высокодисперсные ($d_{\max} = 50 \div 63$ мкм) суспензии на основе обогащенного кварцевого песка (раменский концентрат), содержащего 99,3–99,5 % SiO_2 и 0,25–0,4 % Al_2O_3 и используемого на Первоуральском динасовом заводе для получения плавного кварца [28]. С применением полученной высокодисперсной суспензии кварцевого песка (ВДКП) в аналогичных мельницах совмест-

ным мокрым измельчением с одностадийной загрузкой материалов получены ВКВС композиционного состава (боксит + 15 % ВДКП). При этом дисперсность и зерновое распределение частиц твердой фазы суспензий, содержащих ВДКП, были такие же, как у суспензий с 10–12 % ВДКС [17]. В результате изучения свойств материалов, полученных на основе этих ВКВС композиционного состава после обжига в широком интервале температур, было установлено, что они аналогичны материалам, полученным с применением ВДКС. Вяжущие свойства коллоидного компонента суспензий кварцевого песка и плавного кварца аналогичны. Известно [42], что в процессе тонкого измельчения кварца на поверхности высокодисперсных частиц происходит их аморфизация, что уподобляет их свойства свойствам частиц плавного кварца.

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВОВ БЦОБ НА КРЕМНЕЗОЛЬНОЙ СВЯЗКЕ С ВКВС И КЕРАМОБЕТОНАМИ

Обширная информация о составах и свойствах БЦОБ на кремнезольной связке приведена в публикациях бразильских ученых [8, 10–12, 43]. В статье [10] указано, что при получении БЦОБ корундового состава концентрация исходного кремнезоль составляла 40 мас. %, что соответствует объемной концентрации 25 %. На рис. 4 статьи [10] схематически показаны составные компоненты БЦОБ корундового состава с показателями их дисперсности и содержанием. Из рис. 4 следует, что уровень дисперсности матричной системы ограничивается интервалом размера частиц 0,07–100 мкм, а заполнителя — интервалом 100–5000 мкм. При этом в состав матричной системы входят пять компонентов: кремнезоль с размерами частиц 0,07–0,09 мкм, полидисперсный МК (0,2–2,0 мкм), а основная часть (>90 %) матричной системы (от 1–2 до 100 мкм) представлена тремя компонентами Al_2O_3 производства Almatiss разной дисперсности, характеризуемой средним размером частиц 5, 11 и 80 мкм. Кроме того, в состав бетонной смеси дополнительно вводится коагулирующая добавка MgO , характеризующаяся медианным диаметром частиц $d_m = 15$ мкм и тоже входящая в состав матричной системы. Корундовый заполнитель в БЦОБ представлен двумя фракциями с преимущественным размером частиц 0,5 и 5,0 мм. Из приведенных данных следует, что матричная система данного БЦОБ состоит из пяти различных компонентов. При этом первый и второй из них характеризуются преимущественно кремнеземистым составом, а остальные — корундовым. Аналогичными составами характеризуются и другие БЦОБ на кремнезольной связке [8, 10, 12].

Из сопоставления рассмотренных данных по БЦОБ на кремнезольных связках с аналогич-

ными по составу высокоглиноземистыми или корундовыми керамобетонами [14–17] можно сделать ряд важных выводов. Если матричная система БЦОБ на кремнезольных связках представлена пятью различными по составу и дисперсности компонентами, то для аналогичных керамобетонов она состоит только из ВКВС композиционного состава (Al_2O_3 + ВДКС). При этом она отличается оптимальными характеристиками как химического состава, так и дисперсности или зерновым распределением частиц. И по этим характеристикам она эквивалентна или превосходит аналогичные характеристики матричной системы бетонов на кремнезольных связках. В отличие от БЦОБ на кремнезольном вяжущем, в которых SiO_2 представлен как нанодисперсным кремнеземом (2–4 %), так и МК, в керамобетонах с применением полидисперсных ВКВС композиционного состава SiO_2 представлен ВДКС с широким интервалом дисперсности — от 5–10 нм до 5 мкм. Основной компонент ВКВС как матричной системы керамобетонов (корунд, боксит, высокоглиноземистый шамот или их смеси) характеризуется преимущественным размером частиц от 2–3 до 100 мкм. При этом некоторая доля Al_2O_3 содержится и в наночастицах [17]. Преимущество наночастиц SiO_2 в ВКВС по сравнению с кремнеземом состоит в том, что они характеризуются полидисперсностью (от 5–10 до 100 нм) и более чистым химическим составом. Кремнезоль, как правило, содержат 0,2–0,4 % Na_2O [1, 2].

Рассмотренные преимущества ВКВС как матричных систем корундовых или высокоглиноземистых БЦОБ можно проиллюстрировать следующим практическим примером. Как отмечено в статье [44], при получении корундовых керамобетонов с применением ВКВС композиционного состава влажность формовочных систем при получении вибролитых и саморастекающихся керамобетонов составила 3,8 и 4,2 % соответственно. При этом корундовый наполнитель (71 %) характеризовался

открытой пористостью 4–5 %, в результате чего было необходимо некоторое превышение влажности смеси (примерно на 0,5 %). При получении же БЦОБ на кремнезольной связке влажность смеси обычно находится в пределах 4,5–5 % [8–12, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы высокодисперсные виды кремнезема, входящие в состав матричных систем БЦОБ. В качестве определяющего технологического фактора рассмотрена степень их дисперсности и гидратации. Для БЦОБ на кремнезольной связке оптимальны кремнеземы пониженной дисперсности (70–90 нм). По сравнению не только с НЦОБ, но и с БЦОБ на кремнезольном вяжущем значительное преимущество применения ВКВС в качестве матричной системы керамобетонов состоит в том, что в ней в оптимальном соотношении присутствуют все компоненты (и вяжущие в виде наночастиц, и микрозаполнитель в виде частиц размерами 0,5–2,0 мкм). При этом ВКВС уже в процессе мокрого измельчения и стабилизации приобретает требуемые реологические свойства, что исключает введение высокодисперсных порошков и различных добавок на стадии смешивания с наполнителем. Нанодисперсные аморфные частицы ВДКС, полученные мокрым измельчением и механохимическим активированием, по своей лиофильности и коллоидно-химическим свойствам не отличаются от кремнезоль аналогичной дисперсности. Их основное преимущество не только полидисперсный состав и повышенная чистота, но и значительно меньшая стоимость. По сравнению с применяемыми для БЦОБ ультрадисперсными порошками МК (0,1–2,0 мкм) аналогичные по дисперсности частицы ВКВС характеризуются существенно меньшим содержанием примесей, ухудшающих термомеханические свойства огнеупоров.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Шабанова, Н. А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов : уч. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. — М. : Академкнига, 2006. — 309 с.
2. **Шабанова, Н. А.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. — М. : Академкнига, 2004. — 208 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 44–55.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области

силикатного материаловедения. Ч. 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 28–38.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 2 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 435–443.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области сили-

катного материаловедения. Ч. 4 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 2. — С. 45–55.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 4 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 67–77.

7. **Айлер, Р.** Химия кремнезема / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлёва ; под ред. В. П. Прянишникова. — М. : Мир, 1982. — 416 с.

8. **Banerjee, S.** Monolithic refractories : a comprehensive handbook. World Scientific / S. Banerjee. — Westerville, OH, USA : The American Ceramic Society, 1998. — 311 p.

9. **Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке / Д. Парк // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 36–39.

10. **Ismael, M. R.** Optimization of the particle size distribution of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Interceram. Refractories Manual. — 2007. — P. 34–39.

11. **Ismael, M. R.** Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Refract. App. News. — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.

12. **Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // Refract. Appl. News. — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Metallurgia, 1990. — 274 с.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 105–112.

Pivinskii, Yu. E. Half-century epoch of domestic quartz ceramics development. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 344–350.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties

of materials prepared based on mixed composition HCBS from fused bauxite-corundum, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 8. Effect of firing temperature on properties of materials based on mixed HCBS composition bauxite, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 637–644.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитобразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

23. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Взаимосвязь структурообразования и упрочнения / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1995. — № 3. — С. 2–8.

26. **Peng, H.** Влияние микросилики на свойства корундо-муллитовых саморастекающихся ультранизкоцементных огнеупоров / H. Peng, J. Li, Myhre // Рекламная информация фирмы Elkem (Норвегия), 2010.

27. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and ceramic castables. Stages in research and development / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 152–163.

28. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

30. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 380 с.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 13–18.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Colloidal component and binding properties / Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan, S. G. Semikova, M. A. Trubitsyn // Refract. — 1989. — Vol. 30, № 1. — P. 76–81.

32. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсионная среда, стабилизация и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1987. — № 12. — С. 9–14.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Dispersion medium, stabilization, and binding properties / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refract. — 1987. — Vol. 28, № 11. — P. 635–640.

33. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсный состав и пористость отливки / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1989. — № 4. — С. 17–23.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Dispersion composition and porosity of casting / Yu. E. Pivinskii // Refract. — 1989. — Vol. 30, № 3. — P. 214–219.

34. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. труды. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

35. **Schnieder, J.** Влияние добавок на термомеханические свойства огнеупорных бетонов на золь-гель свя-

зующем / J. Schnieder, R. Telle, T. Tonnesen // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 85–89.

36. **Ishikawa, M.** Refractory castables / M. Ishikawa // Taikabutsu Overseas. — 1999. — Vol. 19, № 3. — P. 7–13.

37. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

38. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 1. — С. 32–38.

Pivinskii, Yu. E. Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 43–48.

39. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 34–40.

Pivinskii, Yu. E. Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 121–126.

40. **Пивинский, Ю. Е.** Основные принципы получения высококонцентрированных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, П. Л. Мутякин // Огнеупоры. — 1979. — № 3. — С. 45–51.

41. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование реологических и вяжущих свойств водных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1980. — № 6. — С. 39–45.

42. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения : монография / Г. С. Ходаков. — М. : Гл. редакция физ.-мат. лит.-ры изд-ва «Наука», 1972. — 307 с.

43. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.

44. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

Pivinskii, Yu. E. Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94. ■

Получено 18.09.19
© Ю. Е. Пивинский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICSOBA 2020 — 38-я Международная конференция и выставка
Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия**

12–16 октября 2020 г.

г. Цзинань, Китай

<https://icsoba.org/>

Д. х. н. **А. В. Беляков** (✉)

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

УДК 666.3-127.7

ВЫСОКОПЛОТНАЯ МИКРО- И НАНОЗЕРНИСТАЯ КЕРАМИКА. ПЕРЕХОД ОТКРЫТЫХ ПОР В ЗАКРЫТЫЕ. Часть 3. Спекание заготовок без внешнего давления*

На основании накопленных в литературе данных предложено объяснение процессов, происходящих при получении высокоплотной микро- и нанозернистой керамики без применения внешнего давления. Известно, что рост пор начинается после начала перехода открытых пор в закрытые, который начинается примерно при 30 %-ной открытой пористости. Необходимо сохранять открытые поры до максимально возможной общей плотности спекаемой керамики. В статье описаны разные методы спекания керамики, позволяющие получить высокоплотную беспористую керамику.

Ключевые слова: мелкозернистая керамика, переход открытых пор в закрытые, локальные уплотнения, неравновесный фазовый переход (НФП), спекание с контролируемой скоростью усадки (СКСУ), двухступенчатое спекание (2СС).

ВВЕДЕНИЕ

Спеканием керамики называют процесс упрочнения керамической заготовки посредством массопереноса, активированного нагреванием. Спекание является важнейшим процессом, формирующим эксплуатационные свойства керамического изделия [1–6].

При получении высокоплотной и беспористой керамики удаление пор сопровождается усадкой. Прочность определяется структурой керамики и керамоматричного композита (КМК), армированного дисперсными частицами. Для получения высокой прочности и некоторых других свойств керамика и КМК должны быть беспористыми, мелкокристаллическими и содержать минимальное количество концентраторов напряжений (прежде всего напряжений и микротрещин). В процессе изготовления заготовки и керамики происходит эволюция структуры керамики, зависящая от внутренних управляющих воздействий (структура заготовки) и внешних (температурно-временной режим, состав и давление внешней среды, режим

приложения внешнего давления на спекаемую заготовку) [7].

Механизмы массопереноса существенно различаются. Движущей силой процесса спекания являются силы Лапласа или прикладываемое внешнее давление. Методы спекания часто делят на применяемые без внешнего давления и с его использованием. Наиболее часто в промышленности используют методы спекания без давления, которые более экономичны. Массоперенос при спекании интенсифицируют не только с помощью нагревания заготовки теплопередачей, но и с дополнительными энергетическими воздействиями: микроволновым (высокочастотным) излучением, мощными электрическими импульсами, проникающими ядерными излучениями. Любые внешние воздействия, приводящие к разогреванию заготовки или создающие в материале дефекты, ускоряющие диффузионный массоперенос, будут способствовать спеканию. В нашем случае ограничимся наиболее распространенными видами спекания: жидкофазным, когда основной массоперенос происходит через жидкую фазу, и твердофазным, когда основной массоперенос происходит через твердую фазу.

Для управления процессом спекания широко используют модифицирующие добавки, о чем указано в части 1 статьи [1] в разделе о получении порошков. При твердофазном спекании добавки обычно создают в кристаллах дефекты по Френкелю и Шоттки (примесные атомы и вакансии). Модифицирующие добавки могут

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 11 и 12 за 2019 г.



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

образовывать новые фазы на границах кристаллов основной фазы и этим регулировать процесс спекания. При жидкофазном спекании добавки способствуют образованию жидкой фазы. Равномерность распределения зерен в заготовке может нарушаться при подготовке порошка, формовочной массы, формовании и удалении связки. Пластическая деформация при усадке во время спекания также может приводить к нарушению равномерности распределения частиц.

КМК, армированные дисперсными частицами, спекают методами, применяемыми в технологии керамики, но они имеют свои особенности. Дисперсные частицы могут располагаться в заготовке (в матрице) по границам ее кристаллов, внутри них и одновременно снаружи и внутри. Это дополнительно усложняет равномерность их распределения в заготовке на разных этапах технологического процесса, включая спекание. Пластическая деформация при усадке во время спекания также может приводить к нарушению равномерности. Спекание керамики и КМК с матрицей и армирующей фазой из наночастиц имеет свои особенности. Высокая поверхностная энергия и активность поверхностных атомов приводят к склонности нанопорошков к агрегации. Это сказывается на всех стадиях технологии керамики (подготовка формовочных масс, формование, удаление связки, спекание). У наночастиц слишком высокая активность к спеканию. Это обычно приводит к локальным уплотнениям и росту кристаллов в этих областях. Быстрый рост кристаллов обычно начинается после исчезновения непрерывного кластера из открытых пор [8]. При этом открытые поры переходят в закрытые. Для устранения роста кристаллов необходимо сохранить бесконечный кластер из открытых пор до минимально возможной общей пористости, другой способ — максимально быстрое спекание при минимально возможной температуре спекания и минимальной выдержке при этой температуре [9]. Эти меры создают условия, при которых нанокристаллы не успеют вырасти за пределы наноразмеров.

На языке синергетики процесс обжига плотной оксидной керамики из высокодисперсных порошков (без химической реакции) можно описать как проходящий через три области главных неустойчивых состояний, которые оказывают основное влияние на эволюцию структуры нагреваемой заготовки и получаемой керамики. Скорее всего, они являются бифуркациями [10].

Первое главное неустойчивое состояние в процессе обжига наступает при температуре, когда наблюдается выравнивание характера скола. Это можно зафиксировать с помощью бинокулярной лупы при боковом освещении поверхности скола. В областях локальных уплотнений прочность материала несколько выше,

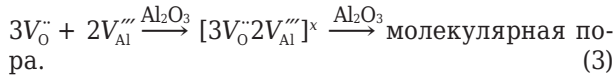
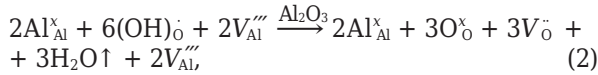
чем на границах этих областей. Трещина должна проходить преимущественно по границам областей локальных уплотнений, если она движется не очень быстро. Небольшая прочность заготовки приводит к тому, что трещина в самом начале своего движения передвигается преимущественно по границам областей локальных уплотнений. При большой скорости движения трещина может проходить непосредственно через локально уплотненные области, а не только по их границам. Было решено исследовать поверхности изломов, образующиеся при разрушении заготовок методом трехточечного изгиба. При боковом освещении поверхности скола это явление можно легко зафиксировать даже в бинокулярной лупе [11, 12].

Возвышенности и впадины должны быть меньше размеров локального уплотнения, отпечатком которого они являются, поскольку вероятность прохождения трещины точно по середине локального уплотнения мала. Однако если предположить, что соотношение среднего размера элемента отпечатка на разломе и реального элемента остается достаточно стабильным, то по изменению размеров отпечатков можно судить в относительных величинах об изменениях размеров локально уплотненных областей. У порошков из корунда разной дисперсности после термообработки размер локальных уплотнений сначала уменьшался до достижения области температур 1000 и 1100 °С, а далее начинал снова расти. Выравнивание характера скола можно объяснить округлением поверхности частиц в результате диффузионных процессов в приграничных областях зерна. Это способствовало выравниванию напряжений в областях локальных уплотнений и пространстве между ними. Для выявления области неустойчивого состояния, видимо, не очень важно, чтобы трещина проходила всегда точно по границам областей локального уплотнения. Достаточно, чтобы она в какой-то мере «чувствовала» эти области.

Этой области соответствует примерно первый максимум (неравновесный фазовый переход — НФП) справа на кривой электропроводности нагреваемой заготовки из корунда (рис. 1) [13]. Образцы обжигаемой заготовки изготовлены из порошков с разным средним размером зерен, что отражается на ходе кривой: чем меньше размер частиц, тем выше проходит кривая с появлением первого максимума. Первый НФП может быть связан с выходом на поверхность зерен моновakanсий, образующихся благодаря сорбированным и растворенным в приповерхностных областях зерен примесным атомам. В первую очередь это относится к гидроксильным группам. Например, процесс улетучивания воды можно представить как растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в Al_2O_3 с образованием вакансий по катиону и аниону:



а затем как улетучивание воды с образованием в Al_2O_3 вакансий обоих знаков:



В результате реакции (2) концентрация носителей возрастает и на кривой электропроводности наблюдается ее увеличение. Затем по реакции (3) вакансии могут объединяться у поверхности пор в молекулярные поры, что уменьшает количество носителей и приводит к снижению электропроводности с образованием первого НФП. Чем меньше размер зерен, тем больше их поверхность, тем ярче проявляется этот максимум. После перехода через максимум в приповерхностных слоях зерен уменьшается фрактальность, хотя их размер практически не увеличивается. Зерна приобретают более округлую форму за счет диффузионного массопереноса. При выходе вакансий на поверхность зерен снижается трение между ними, облегчающее релаксацию напряжений. Это может быть причиной выравнивания характера поверхности скола, поскольку релаксируют напряжения между областями локальных уплотнений и окружающими их менее плотными областями. Примерно до этих же температур обычно нагревают заготовки при удалении связки прямым нагревом.

Второе главное неустойчивое состояние при спекании заготовок из оксидных порошков без внешнего давления наблюдают при максимальной скорости усадки образца на кривой ее зависимости от температуры (перегиб на кривой усадки, максимум на дифференциальной кривой усадки). На кривой зависимости электропроводности нагреваемой прессовки от температуры она, видимо, соответствует второму максимуму на рис. 1 (второму НФП). Наблюдаемая при этом пластическая деформация каркаса, состоящего из областей локальных уплотнений, контролируется массопереносом по механизму объемной диффузии. При этом может разрушиться часть локальных уплотнений, что приводит к изменению структуры заготовки и разрушению агрегатов.

Это подтверждается тангенсом угла наклона зависимости $\lg \Delta l/l_0 - \lg \tau$ ($\Delta l/l_0$ — усадка; τ — продолжительность изотермической выдержки), равным 0,5 (рис. 2) [13]. Стоком для моновакансий является вещество на границе зерна, а источником — различные неравновесные структурные дефекты, относящиеся к субструктуре. Интенсивный выход вакансий в поверхностный слой снижает трение между кристаллами. Сил поверхностного натяжения становится достаточно для обеспечения значительной пластической деформации образца при его интен-

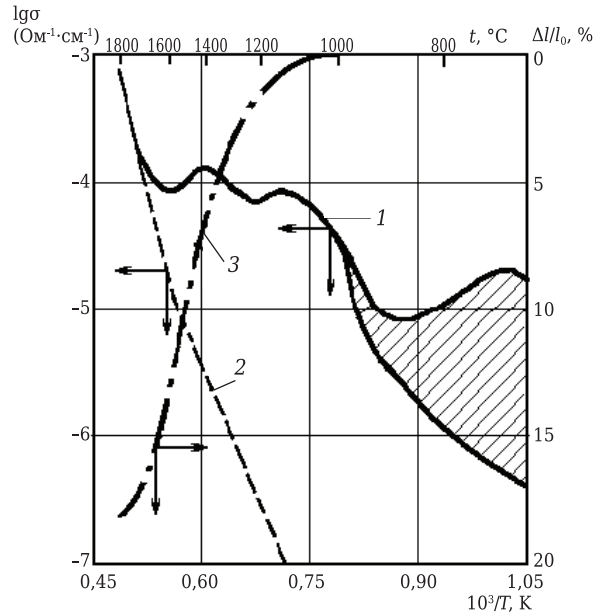


Рис. 1. Электропроводность σ (1 — нагрев; 2 — охлаждение) и усадка $\Delta l/l_0$ (3) заготовок из порошков корунда при спекании. Заштрихована область невоспроизводимых значений при первом нагреве прессовки [13]

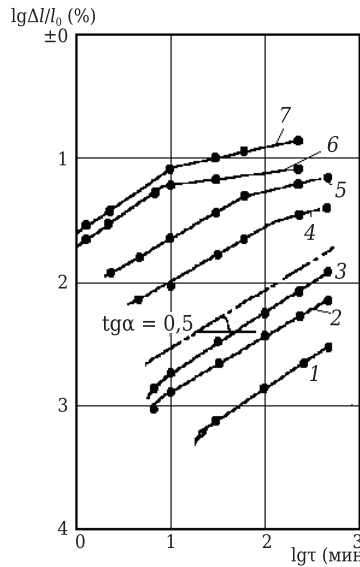


Рис. 2. Изотермы усадки корундовых прессовок при 1000 (1), 1070 (2), 1150 (3), 1260 (4), 1360 (5), 1460 (6) и 1530 °C (7) [13]

сивной усадке. При пластической деформации совершенствуется на наноуровне структура материала, а точечные дефекты (моновакансии) переносятся на поверхность зерен. Это приводит к уменьшению количества моновакансий, а электропроводность (см. рис. 1) снижается. Этот процесс практически не зависит от исходного размера частиц. Возможно, что это связано с близостью приповерхностных свойств зерна, поскольку они в значительной мере формируются при переходе через первый максимум.

Обычно в области второго неустойчивого состояния системы увеличивают давление при горячем прессовании, что можно связать с устранением бифуркации при помощи внешнего управляющего воздействия. В температур-

ной области второго неустойчивого состояния (интенсивной усадки) для обеспечения условий наследования структуры скорость подъема температуры снижают или делают выдержку [14].

При дальнейшем подъеме температуры наступает третье главное неустойчивое состояние (третий НФП) при получении высокоплотной мелкокристаллической керамики. Оно связано с началом перехода части открытых пор в закрытые, после чего наблюдается рост зерен в керамике. Эволюция каркаса из локальных уплотнений при этом также проходит через область возможной бифуркации (третий максимум на рис. 1). Этот процесс и наблюдаемые при этом явления подробно описаны в части 1 статьи. Изучение процессов в области перехода закрытых пор в открытые с измерением усадки, электропроводности, томографии могут оказать весьма полезными для понимания деталей происходящих явлений.

ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ

Использование жидкофазного механизма позволяет снизить температуру, сократить время спекания и уменьшить стоимость процесса [15–17]. Выделяют три основные стадии жидкофазного спекания: реорганизацию частиц, растворение–конденсацию, твердофазное спекание [16]. Жидкофазное спекание обычно используют без внешнего давления, что повышает его конкурентоспособность. Жидкая фаза облегчает взаимное перемещение частиц при уплотнении заготовки и ускоряет диффузионный массоперенос. При охлаждении после спекания жидкая фаза кристаллизуется и образует межкристаллическую фазу. Она скрепляет кристаллы основной фазы между собой. Межкристаллическая фаза может быть стеклообразной, стеклокристаллической или кристаллической. Жидкофазным спеканием можно спекать материалы с низким коэффициентом самодиффузии. Это, например, материалы с большой долей ковалентности химических связей, такие как нитрид или карбид кремния. Жидкофазное спекание применяют для соединений со сложной структурой (содержащих два и более катионов металлов: муллит, кордиерит, сподумен и др.), которые тоже часто плохо спекаются.

Жидкофазное спекание имеет недостатки. Высокие коэффициенты диффузии в жидкой фазе способствуют росту кристаллов, что понижает прочность изделий. Жидкая фаза в процессе спекания перераспределяется, заполняя мелкие поры в наиболее плотных областях заготовки (локальных уплотнениях), которые уплотняются в первую очередь и нарушают воспроизводимость структуры [1]. Это создает условия для роста кристаллов в областях локальных уплотнений. В результате при жидко-

фазном спекании часто возникают структуры с неравномерным размером кристаллов. Крупные кристаллы являются концентраторами напряжений и уменьшают прочность керамики.

Кроме того, из-за присутствия жидкой фазы возможна нежелательная деформация изделий. Чем больше жидкой фазы, тем больше опасность деформации. После охлаждения спеченной керамики фактически образуется композит, состоящий из основной кристаллической фазы и межкристаллической. Межкристаллическая фаза, образующаяся после охлаждения жидкой фазы, как правило, имеет меньшую прочность, чем основная кристаллическая, что уменьшает прочность изделий. Жидкая фаза после охлаждения часто имеет иной ТКЛР, чем кристаллическая фаза, что создает напряжения и уменьшает прочность. Температура появления жидкой фазы обычно заметно ниже, чем у основной кристаллической фазы, что снижает температуру службы изделий.

Для уменьшения недостатков жидкофазного спекания используют добавки эвтектического состава [18–20]. Вещество основной фазы является компонентом эвтектики, которая кристаллизуется обычно в виде мелких кристаллов. Это упрочняет межкристаллическую фазу и в какой-то мере сдерживает рост кристаллов основной фазы. Эвтектические добавки применяют в меньшем количестве (<5 мас. %), что снижает вероятность деформаций. При правильном выборе состава и количества этих добавок можно получать прочную высокоплотную керамику с достаточно мелкими кристаллами основной фазы. Однако получить беспористую керамику этим методом сложно, так как сложно сохранить кластер их открытых пор до минимальной общей пористости. Кроме того, жидкая фаза кристаллизуется при более низкой температуре и снижает температуру службы керамики.

Подобрав состав добавок и параметры спекания, можно обеспечить при спекании химическую реакцию между добавками с промежуточным образованием жидкой фазы. Жидкая фаза способствует спеканию, а на заключительной стадии образуется кристаллическое вещество со свойствами, мало ухудшающими свойства основной фазы. Так, на поверхности частиц AlN обычно присутствует слой Al_2O_3 . Вводя добавку Y_2O_3 , можно при химической реакции получить сначала жидкую эвтектическую фазу в системе Al_2O_3 – Y_2O_3 , а затем алюмоиттриевый гранат ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) [21], который характеризуется хорошими диэлектрическими свойствами и практически не ухудшает эти свойства у керамики на основе AlN. Проблема в том, что сложно точно измерить количество Al_2O_3 , образующегося на поверхности порошка AlN. Аналогичные подходы применяют при жидкофазном спекании керамики на основе Si_3N_4 и SiC. Можно использовать

летучие компоненты, которые на заключительной стадии спекания улетучатся, но при этом могут вырасти кристаллы и снизиться прочность.

Для получения плотной керамики из трудноспекаемых сложных оксидов можно использовать временные эвтектики [22]. Сначала готовят два порошка: высокотемпературный состав (ВТС), расположенный близко к составу сложного оксида, и низкотемпературный состав (НТС), расположенный рядом с ближайшей к сложному оксиду эвтектикой. Составы смешивают так, чтобы в сумме получить сложный оксид стехиометрического состава. Образующаяся при спекании жидкая фаза из НТС способствует жидкофазному спеканию, а затем исчезает, образуя сложный оксид.

Несмотря на все недостатки, жидкофазное спекание весьма перспективно для материалов, которые эксплуатируют при невысоких температурах. При описанных ниже режимах спекания жидкофазное спекание тоже позволяет получать плотные мелкокристаллические материалы.

ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ

Твердофазное спекание керамики без внешнего давления обычно требует более высоких температур, чем жидкофазное. Однако, как правило, эксплуатационные свойства материала выше, чем при жидкофазном спекании. Для увеличения диффузионного массопереноса при твердофазном спекании применяют добавки. При спекании оксидных кристаллических материалов с разупорядоченностью по Шоттки применяют добавки, образующие вакансии по катиону и ускоряющие диффузионный массоперенос [7]. Однако увеличение массопереноса между зернами будет способствовать их росту. Неравноплотности (локальные уплотнения), образующиеся на предыдущих стадиях технологического процесса и при спекании керамики, также вызывают неравномерный рост кристаллов. Ускорение массопереноса в определенном интервале интенсифицирует рост кристаллов, поэтому для получения мелкокристаллической керамики диффузионный массоперенос замедляют.

Для этого уменьшают активность частиц дополнительной термообработкой порошка [1]. Такого же результата добиваются выдержками при обжиге при температурах ниже максимальной температуры спекания. Эффективно применение добавок, создающих при разупорядоченности по Шоттки в оксидах вакансии по кислороду [1, 7, 9]. Плотную мелкокристаллическую керамику можно получать методом сверхбыстрого спекания при очень быстром нагревании заготовки [23–27]. В этом случае вакансии быстро выходят на поверхность частиц, кристаллическая решетка теряет устойчивость и переходит в квазжидкость. Это эффективно снижает трение между

частицами, и под действием сил Лапласа заготовка уплотняется. Зерна в керамике за короткое время не успевают вырасти.

Недостатком сверхбыстрого спекания является то, что из-за низкой теплопроводности в заготовке возникают большие термические напряжения, от которых она может разрушиться. Поэтому метод применим для спекания мелких изделий простой формы, например мелких шаров. Ситуацию можно улучшить, если использовать микроволновое (сверхвысокочастотное) нагревание заготовки [28–33]. Однако керамические материалы в своем большинстве являются диэлектриками, и такой нагрев не является эффективным. Чтобы заготовка быстро нагревалась, она должна хорошо поглощать подводимое излучение, т. е. иметь достаточную электропроводность или высокие диэлектрические потери. Электропроводности диэлектриков способствует высокая дефектность поверхностных слоев частиц порошка.

Метод высокоскоростного спекания с помощью излучения может способствовать получению мелкозернистой и даже нанозернистой керамики. Проблемой является сложность регулирования мощности излучения, что затрудняет получение стабильных результатов.

УМЕНЬШЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СКОРОСТЬЮ УСАДКИ

На результаты спекания большое влияние оказывает температурно-временной режим. В 1975 г. был запатентован способ, названный авторами спеканием с контролируемой скоростью усадки (СКСУ, rate controlled sintering — RCS) [34]. При спекании высокоплотной мелкокристаллической керамики усадка отдельных областей заготовки происходит неравномерно. Причина — в локальных уплотнениях, образующихся на разных стадиях получения керамики [11, 12].

Если разумно уменьшить скорость усадки спекаемой заготовки (в определенных областях усадки), можно уменьшить негативное влияние локальных уплотнений. Тогда спекание локальных областей будет происходить медленнее. При этом усадки локальных уплотнений и окружающих их областей будут взаимосогласованы. Зерна заготовки будут успевать терять активность настолько, чтобы не приводить к исчезновению в них открытых пор. Присутствие открытых пор поддерживает рост кристаллов в областях локальных уплотнений. Возникающие в прилегающих к ним областях растягивающие напряжения будут приводить не только к образованию пор, но и к растягивающим напряжениям. Это будет повышать количество вакансий и активность к спеканию находящихся в этой области частиц. В результате условия усадки между этими об-

ластями и областями локальных уплотнений будут выравниваться. Если при этом удастся сохранить бесконечный кластер из открытых пор, пронизывающий всю заготовку, особенно области локальных уплотнений, то можно получить высокоплотную керамику с малым размером зерен. Однако при этом надо создать условия, чтобы уменьшение активности зерен спекаемой заготовки не приводило к некоторому снижению относительной плотности получаемой керамики.

Авторы СКСУ исходили из предположения об исключительной важности температурного интервала, в котором происходит интенсивная усадка образца на дилатометрической кривой, т. е. в области второго главного неустойчивого состояния. Они предложили регулировать скорость усадки образца на этом участке по экспериментально подобранному более плавному режиму, назвав его «спеканием с контролируемой скоростью усадки». Усадку заготовки регулируют при помощи скорости ее нагревания. Скорость нагревания спекаемой заготовки подбирают таким образом, чтобы скорость усадки в определенных температурных интервалах была постоянной, а на заключительной стадии приближалась к ней [15, 35–40]. Обычно для

этого сначала измеряли на дилатометре усадку спекаемых образцов при различных скоростях нагревания. Скорость подъема температуры представляли на графике в логарифмических координатах и подбирали график изменения температуры, чтобы обеспечить желаемую скорость усадки. По сравнению с традиционным спеканием с изотермической выдержкой при реализации СКСУ размер зерен заметно уменьшался; время обжига было практически таким же. Затраты энергии при СКСУ были ниже, поскольку образец меньше времени находился при высокой температуре. Сегодня разработаны компьютерные программы, позволяющие уменьшить количество экспериментов и облегчить получение требуемого температурно-временного режима обжига [41–46]. Экспериментальная проверка показала отличное совпадение эксперимента с расчетной кривой [47].

Сегодня СКСУ включают в стандартное программное обеспечение дилатометров. Вычислить температурную программу для любой скорости усадки можно на основе всего трех измерений с постоянными скоростями нагрева, представляющих геометрическую прогрессию (например, 5, 10 и 20 К/мин). Программа СКСУ по задаваемой скорости изменения длины образца при усадке рассчитывает требуемый режим изменения температуры для его реализации. Использование современных дилатометров с программой СКСУ позволяет определить оптимальный температурно-временной режим обжига, обеспечивающий достижение максимальной относительной плотности при небольшом размере зерен за минимальное время обжига и при минимальном потреблении энергии.

На рис. 3 показано изменение относительной плотности заготовки, спекаемой по режиму СКСУ, от времени [48]. Скорость усадки образца из порошка корунда на первой стадии составляла 10^{-2} мин $^{-1}$, а линейное увеличение относительной плотности от 60 до 75 об. % происходило за 15 мин. На второй стадии за 12,5 мин заготовка линейно уплотнялась со скоростью $4 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, а ее относительная плотность за 12,5 мин возрастала от 75 до 80 об. %. На третьей стадии уплотнение происходило по логарифмическому закону, и плотность заготовки росла от 80 до 100 об. % примерно за 128 мин со скоростью $4 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$. На рис. 4 показаны зависимости температуры от времени, обеспечивающие требуемую скорость усадки: ΔL — изменение длины при усадке; $\Delta L(\text{эксп})$ — экспериментальные данные; $\Delta L(\text{теор})$ — теоретические данные [48]. Видно, что экспериментальные данные совпадали с теоретическими.

В методе СКСУ заготовку сначала быстро линейно нагревают до достижения относительной плотности 75 %, затем скорость подъема температуры и уплотнения заметно уменьшают и линейно нагревают до достижения относительной плотности 85 %, а далее еще больше замедляют

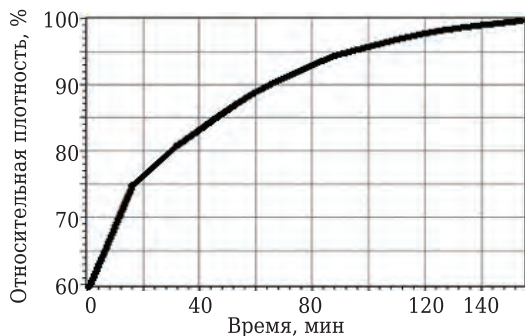


Рис. 3. Изменение относительной плотности заготовки, спекаемой по режиму СКСУ, от времени [48]

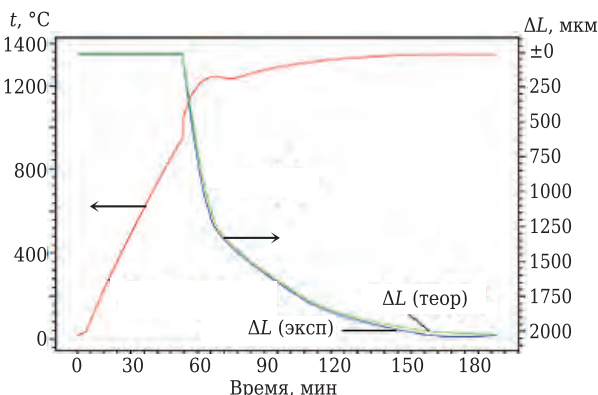


Рис. 4. Режим подъема температуры t от времени, обеспечивающий требуемую скорость усадки: ΔL — изменение длины при усадке; $\Delta L(\text{эксп})$ — экспериментальные данные; $\Delta L(\text{теор})$ — теоретические данные [48]

Некоторые механические свойства композитов 50 мас. % TiN + 50 мас. % Si₃N₄, полученных методами СКСУ и плазменно-искрового спекания [49]

Метод спекания	Относительная плотность, %	Размер зерен, нм	Нанотвердость, ГПа	Твердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость K _{IC} , МПа·м ^{1/2}
СКСУ	99	~70	24±0,9	19,8±0,8	5,39
Плазменно-искровое	99	~100	22±1,3	19,5±1,9	5,50

нагрев и ведут его по логарифмической кривой до достижения максимальной плотности. В этих условиях удается реализовать режим усадки с сохранением непрерывного кластера из открытых пор, что сдерживает рост зерен до достижения высокой плотности.

Метод СКСУ оказался актуальным для спекания нанопорошков. Активность этих порошков к спеканию и склонность к локальным уплотнениям приводит при обычных режимах спекания к быстрому росту кристаллов. Авторы статьи [49] исследовали получение композита из смеси нанопорошков состава 50 мас. % TiN + 50 мас. % Si₃N₄ методами СКСУ и плазменно-искровым спеканием. При плазменно-искровом спекании применяют пропускание через образец коротких больших импульсов тока с приложением внешнего давления. Свойства полученных композитов представлены в таблице [49]. Как видно, свойства композитов, полученных методом СКСУ и плазменно-искровым спеканием, близки, однако метод СКСУ позволяет получать значительно более дешевые композиты, а также спекать заготовки сложной формы. Размер зерен при использовании метода СКСУ меньше, чем при плазменно-искровом спекании.

УМЕНЬШЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОМ СПЕКАНИИ

Двухступенчатое спекание (2СС) можно считать дальнейшим развитием спекания керамики со сдерживанием роста частиц исходного порошка или дальнейшим развитием метода СКСУ. Метод двухступенчатого спекания (two step sintering — 2SS или TSS) был разработан для получения нанокерамики из нанопорошков с сохранением размеров кристаллов в пределах наноразмеров [50–54]. Суть метода 2СС состоит в том, что заготовку сначала быстро (10–20 °С/мин) нагревают до температуры T_1 , а затем без выдержки быстро охлаждают. Сначала охлаждают до комнатной температуры, потом до температуры T_2 , которая меньше T_1 (рис. 5). После температуры T_1 относительная плотность заготовки достигает 75–85 %. Затем заготовку либо нагревают повторно до температуры T_2 , либо оставляют при этой температуре (см. рис. 5) и выдерживают длительное время (>10 ч) до достижения относительной плотности, близкой к 100 %. Схема температурно-временного режи-

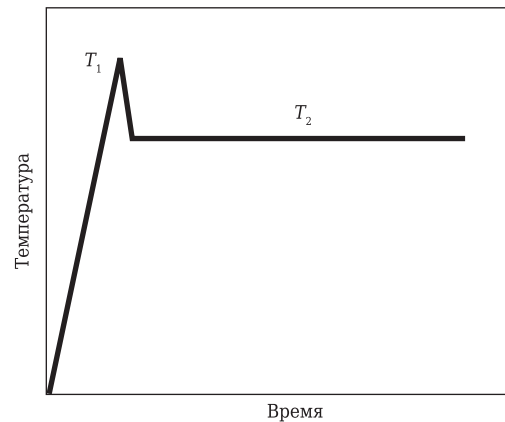


Рис. 5. Схема температурно-временного режима двухступенчатого спекания [53]

ма спекания показана на рис. 6. Авторы метода установили, что на кривой температура T_2 — размер зерна в заготовке после первой ступени спекания можно выделить область в виде клина (см. рис. 6) [53], которую авторы назвали «кинетическим окном» (the kinetic window). Внутри этой области можно получать высокоплотную нанозернистую керамику. Для нелегированного нанопорошка Y₂O₃ в области в виде клина между сплошными линиями на втором этапе спекания (кинетическое окно) рост зерен подавляется, и можно получить беспористую керамику с минимальным размером зерна. Над верхней сплош-

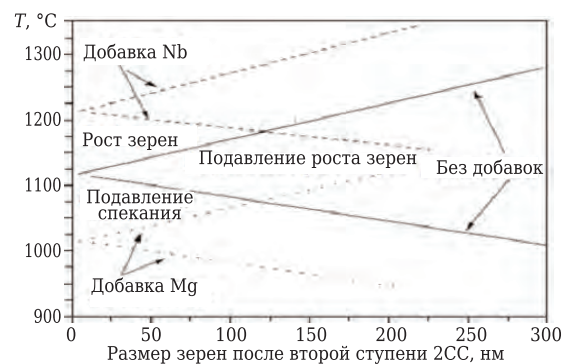


Рис. 6. Схема кинетических окон нанопорошка Y₂O₃ при двухступенчатом спекании для получения беспористой керамики без роста зерна. В области внутри клина между сплошными линиями (кинетическое окно) для нелегированного нанопорошка Y₂O₃ можно получить беспористую керамику с минимальным размером зерна. Сверху и снизу от нее пунктирными линиями указаны кинетические окна для нанопорошка Y₂O₃, легированного 1 % Nb (сверху) и 1 % Mg (снизу) [53]

ной линией наблюдается рост зерна за пределы наноразмеров, ниже нижней сплошной линии — подавление движущих сил спекания, и получить беспористую керамику не удастся. Аналогичные границы показаны для нанопорошков Y_2O_3 , легированного 1 % Nb и 1 % Mg [53].

Высокая активность наночастиц приводит к стремлению системы уменьшить ее за счет взаимодействия с окружающей средой, в том числе путем их объединения в области локальных уплотнений. При спекании методом 2СС на первой ступени необходимо получить относительную плотность заготовки (не менее 75 %), но при сохранении бесконечного кластера из открытых пор. В этот период нагревание проводят быстро; происходит быстрая деформация образца при его усадке, способствующая разрушению непрочных локальных уплотнений. Время пребывания заготовки при температуре T_1 тоже небольшое, что также препятствует росту кристаллов.

При более низкой температуре T_2 образец выдерживают длительное время. Это замедляет все диффузионные процессы и обеспечивает самосогласованность процессов усадки локальных уплотнений и окружающих их областей. Это изложено выше в разделе о поведении системы при спекании с контролируемой скоростью усадки (3 НФП). Видимо, существование образовавшейся структуры подавляет рост кристаллов за счет существования концентрационного барьера из кислородных вакансий [7, 8].

На первой ступени при температуре T_1 заготовка приобретает относительную плотность 75–85 %, что находится на границе начала перехода открытых пор в закрытые. Медленные процессы усадки при температуре T_2 создают возможности для сохранения нанопор между наночастицами. Замедление усадки при более низкой температуре T_2 способствует прохождению самоорганизации, способствующей этим процессам. Наночастицы по свойствам существенно отличаются от микрочастиц. В микронных порошках Y_2O_3 с добавкой Nb_2O_5 могут возникать твердые растворы замещения с образованием вакансий по иттрию по квазихимической реакции



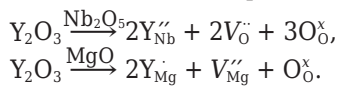
В порошках Y_2O_3 с добавкой MgO могут возникать твердые растворы замещения с образованием вакансий по кислороду по реакции



Вакансии по катиону при разупорядоченности по Шоттки ускоряют объемную диффузию. При этом вакансии по кислороду тормозят диффузионный массоперенос [9].

Для наночастиц ситуация, видимо, меняется на противоположную. Высокое поверхностное

натяжение сжимает наночастицы и способствует выталкиванию добавок в поверхностные слои наночастиц. В поверхностных слоях образуются твердые растворы оксида иттрия в добавке по квазихимическим реакциям



При разупорядоченности по Шоттки вакансии по кислороду, как и в первом случае, замедляют диффузионный массоперенос, а вакансии по иттрию — ускоряют. Этим можно объяснить, почему добавка Nb_2O_5 повышает температуру T_1 и смещает кинетическое окно в область более высоких температур, а добавка MgO снижает температуру T_1 и смещает кинетическое окно в область более низких температур по сравнению с образцами без добавок [51]. В работе [55] проведено сравнение различных методов спекания (обычное спекание, спекание с контролируемой скоростью усадки, двухстадийное спекание) при спекании керамики из ZrO_2 , стабилизированной 8 мол. % Y_2O_3 . Заготовки формовали методом литья из водных шликеров. Шликер готовили из порошка со средним размером частиц 205 нм. После спекания средний размер зерен и относительная плотность составили для обычного спекания соответственно 8,83 мкм и 98–99 %, для СКСУ 3,45 мкм и 97 %, для 2СС 2,64 мкм и 98–99 %.

Проведены многочисленные исследования, подтверждающие эффективность 2СС для спекания различных микро- и нанопорошков. Метод 2СС успешно применяли для полного спекания ряда простых оксидов [50, 56–60]. Часто у сложных оксидов и твердых растворов диффузионный массоперенос затруднен из-за необходимости согласованной диффузии большего числа ионов, чем у простых соединений. Это усложняет получение высокоплотной керамики. Метод 2СС показал хорошие результаты при изготовлении беспористой керамики из порошков сложных оксидов и твердых растворов [55, 61–71]. Метод 2СС используют для спекания не только оксидной керамики, но и неоксидной [72].

Авторы статьи [73] успешно применили метод 2СС для жидкофазного спекания SiC с оксидными добавками. Обычно присутствие жидкой фазы резко ускоряет диффузионный массоперенос и способствует росту кристаллов. При жидкофазном спекании керамики размер зерен обычно больше, чем при твердофазном. Формовочная масса содержала порошок SiC и добавки Al_2O_3 и Y_2O_3 . При спекании добавки реагировали с SiO_2 , находящимся на поверхности частиц SiC, и образовывали 8 мол. % жидкой фазы. Применение 2СС позволило получить плотную керамику с размером зерен менее 1 мкм.

Метод 2СС очень перспективен для получения изделий разных форм и размеров из мелко-

кристаллической керамики. При правильном подборе параметров спекания удается получать мелкокристаллические практически беспористые керамические материалы из самых разных веществ. Метод можно применять для спекания оксидной и неоксидной керамики. Он показал свою эффективность даже при жидкофазном спекании. Наиболее значительным является то, что метод 2СС позволил получать нанозернистую керамику без внешнего давления.

Метод 2СС может быть реализован в обычных печах, которые значительно дешевле печей, использующих при спекании внешнее давление. Существенным недостатком является продолжительность спекания, достигающая 10 ч и более. Такие выдержки достаточно широко применяют при промышленном производстве керамики. В то же время продолжительность процесса облегчает регулирование получаемого размера зерен по сравнению с быстрыми процессами. Метод 2СС можно применять для изготовления изделий из КМК, армированных мелкими зернами. Возможно, что при дальнейшем совершенствовании параметров 2СС продолжительность обжига можно будет снизить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании накопленных в литературе данных предложено объяснение процессов, происходящих при получении высокоплотной микро- и нанозернистой керамики. Известно, что рост пор начинается после начала перехода открытых пор в закрытые. Обычно этот процесс начинается в области, когда заготовка из мелкозернистых порошков достигнет относительной плотности, близкой к 70 %, и особенно явно заметен после достижения 90 %. При спекании оксидной керамики по механизму разупорядочения по Шоттки это может быть связано с уменьшением потенциального барьера для кислородных вакансий, который мешает перемещению анионов кислорода и массопереносу материала через границы зерен. Для массопереноса необходимо согласованное перемещение катионов и анионов. Замедлить рост зерен можно, сохранив открытые поры до максимально возможной общей плотности спекаемой керамики.

Этого можно добиться, замедляя различными методами образование локальных уплотнений (флуктуаций плотности). Локальные уплотнения (агрегаты и агломераты) могут присутствовать в исходном порошке, возникать на стадии получения порошков, изготовления формовочной массы, при формовании из-за воздействия сил внутреннего и внешнего трения между частицами, агрегатами, агломератами и стенками формы, при удалении связки и в процессе спекания. В областях локальных уплотнений, как правило, в первую очередь при нагре-

вании заготовки, поры из открытых начинают переходить в закрытые с последующим ростом зерен. Между локальными уплотнениями распределяются более пористые области.

Сохранению открытых пор способствует такое замедление скорости усадки, при котором реализуется самосогласованное уплотнение локальных уплотнений и окружающих их менее плотных областей. В этом случае согласованность растягивающих и уплотняющих усилий в соприкасающихся более и менее плотных областях спекаемой заготовки будет препятствовать переходу открытых пор в закрытые и быстрому росту зерен. Реализовать такой режим можно различными способами, препятствующими образованию областей локальных уплотнений: снижением активности частиц порошка (предварительная термообработка порошка, предварительное низкотемпературное спекание заготовки — пресинтеринг), введением добавок, замедляющих усадку (получение прозрачной керамики без внешнего давления) или выделяющих газы в области перехода открытых пор в закрытые; подготовкой формовочных масс без прочных агрегатов и агломератов, содержащих до 40 об. % связки; формированием плотных и равноплотных заготовок; удалением связки без образования областей локальных уплотнений; регулированием скорости нагрева образца (спекание с контролируемой скоростью усадки, двухстадийное спекание). Применение всех этих методов может создать условия, обеспечивающие получение плотной мелкокристаллической керамики, включая нанозернистую керамику. Приведенные температурно-временные режимы обжига позволяют до максимальной общей плотности заготовки сохранить ее открытую пористость, существование которой препятствует росту кристаллов.

Показано, как на различных этапах технологического процесса получения керамики не допускать образования прочных агрегатов (локальных уплотнений). Перспективно использовать двухкомпонентные связки, одна из которых является основной, а вторая — опорной (до 20 об. % связки). Можно формовать заготовки простой формы, а изделие получать методом обточки необожженной или слегка обожженной заготовки с помощью резцов, управляемых компьютером. Удалять связку перспективно химическими методами, включая сверхкритические флюиды. Совместное применение приведенных методов позволит получить после удаления связки более равноплотную заготовку с высокой плотностью и при ее обжиге сохранить открытые поры. Для обжига заготовок можно применять метод спекания с контролируемой скоростью усадки или двухстадийное спекание. Перспективно изучать переход открытых пор в закрытые и сохранение кластера из взаимосвязанных открытых пор до

максимально возможной общей плотности спекаемых заготовок. Для этого может оказаться полезным применение томографии для наблюдения изменений структуры спекаемой заготовки. Эволюцию структуры керамики при переходе открытых пор в закрытые желательнее ввести в математические программы, описывающие спекание заготовок из порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.09.2017 г. № 14.574.21.0158.

Библиографический список

1. **Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Подготовка порошков, формовочной массы, формование. Ч. 1 / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С.
2. **Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Удаление связки. Ч. 2 / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С.
3. **Shatokha, V.** Sintering — methods and products ; ed. by V. Shatokha. — Croatia : Published by InTech, 2012. — 316 p.
4. **Ertuğ, B.** Sintering applications ; ed. by B. Ertuğ. — Croatia : Published by InTech, 2013. — 342 p.
5. **Lakshmanan, A.** Sintering of ceramics — new emerging techniques ; ed. by A. Lakshmanan. — Croatia : Published by InTech, 2012. — 624 p.
6. **Rahaman, M. N.** Sintering of ceramics / M. N. Rahaman. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 388 p.
7. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.
8. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
9. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
10. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
11. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
12. **Беляков, А. В.** Определение локальных уплотнений в прессовках / А. В. Беляков, А. С. Енько // Стекло и керамика. — 1999. — № 12. — С. 19–22.
13. **Беляков, А. В.** Identification of local compactions in ceramics / A. V. Belyakov, A. S. Yen'ko // Glass and Ceramics. — 2000. — Vol. 56, № 11/12. — P. 389–392.
14. **Воробьев, В. К.** Измерение электропроводности керамических прессовок при спекании / В. К. Воробьев, Д. Н. Полубояринов, В. С. Бакунов // Тр. ин-та : МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1971. — Вып. 68. — С. 118–121.
15. **Семириков, И. С.** Новые способы, кинетика и механизм спекания оксидной керамики / И. С. Семириков, Д. С. Баранов // Вестник УГТУ. Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов. — 2000. — № 1. — С. 157–160.
16. **German, R. M.** Sintering theory and practice / R. M. German. — New York : John Wiley & Sons, 1996. — 568 p.
17. **German, R. M.** Review: liquid phase sintering / R. M. German, P. Suri, S. J. Park // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44, № 1. — P. 1–39. Режим доступа : <http://www.springerlink.com/content/eu8804w248232124/>.
18. **Dong, W.** Liquid phase sintering of alumina. II. Penetration of liquid phase into model microstructures / W. Dong, H. Jain, M. P. Harmer // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 7. — P. 1708–1713.
19. **Макаров, Н. А.** Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками / Н. А. Макаров // Стекло и керамика. — 2006. — № 4. — С. 16–18.
20. **Макаров, Н. А.** Sintering specifics of corundum ceramics modified with eutectic additives / N. A. Makarov // Glass and Ceramics. — 2006. — Vol. 63, № 3/4. — P. 119–121.
21. **Макаров, Н. А.** Композиционный материал в системе оксид алюминия – диоксид циркония / Н. А. Макаров // Стекло и керамика. — 2007. — № 4. — С. 12–15.
22. **Макаров, Н. А.** Composite material in the aluminum oxide-zirconium dioxide system / N. A. Makarov // Glass and Ceramics. — 2007. — Vol. 64, № 3/4. — P. 120–123.
23. **Евтеев, А. А.** Керамика в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ с добавками эвтектических составов / А. А. Евтеев, Д. О. Лемешев, С. В. Житнюк [и др.] // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 23–27.
24. **Евтеев, А. А.** $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic with eutectic additives / A. A. Evteev, D. O. Lemeshev, S. V. Zhitnyuk [et al.] // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 258–262.
25. **Yu, Y.-D.** Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of $AlN(Y_2O_3)$ ceramics / Y.-D. Yu, A. M. Hundere, R. Høier [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 247–252.
26. **Беляков, А. В.** Изготовление однофазной высокоплотной керамики из трудноспекаемых сложных оксидов / А. В. Беляков, Е. Б. Бендовский // Стекло и керамика. — 2015. — № 6. — С. 23–28.
27. **Беляков, А. В.** Fabrication of high-purity single-phase dense ceramic from high-sintering complex oxides / A. V. Belyakov, E. B. Bendovskii // Glass and Ceramics. — 2015. — Vol. 72, № 5/6. — P. 206–211.

23. **Harmer, M. P.** Fast firing — microstructural benefits / M. P. Harmer, R. J. Brook // Trans. J. Brit. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 80. — P. 147, 148.
24. **Mostaghaci, H.** Production of dense and fine grain size BaTiO₃ by fast firing / H. Mostaghaci, R. J. Brook // Trans. J. Brit. Ceram. Soc. — 1983. — Vol. 82, № 5. — P. 167–170.
25. **Zheng, X.** Superfast sintering of nanocrystalline Y₂O₃ ceramics / X. Zheng, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2009. — Vol. 66. — P. 100–103.
26. **Garsia, D. A.** Advanced ceramics with dense and fine-grained microstructures through fast firing / D. A. Garsia, A. N. Klein, D. Hotza // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 30. — P. 273–281.
27. **Garsia, D. A.** Building a sintering front through fast firing / D. A. Garsia, D. Hotza, R. Janssen // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8 — P. 1486–1493.
28. **Kim, Y. W.** Pressureless sintering of alumina titanium carbide composite / Y. W. Kim, J. G. Lee // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72. — P.1333–1337.
29. **Rybakov, K. I.** Microwave applications / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun // In book: National Research Council. — 2013. — P. 79–116.
30. **Rybakov, K. I.** Microwave sintering: fundamentals and modeling / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun // J. Am. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 96, № 4. — P. 1003–1020.
31. **Sudiana, I. N.** Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron / I. N. Sudiana, R. Ito, S. Inagaki [et al.] // Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. — 2013. — Vol. 34, № 10. — P. 627–638.
32. **Zgalat-Lozynskyy, O.** Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder / O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya // Nanoscale Research Letters. — 2016. — Vol. 11, № 1. — P. 1–9.
33. **Clark, D. E.** Microwave solutions for ceramic engineers ; ed. by D. E. Clark, D. C. Folz, C. E. Folgar [et al.]. — New York : Wiley, 2005. — 494 p.
34. **Pat. 3900542 USA.** Process for sintering finely divided particulates and resulting ceramic products / Palmour III H., Huckabee M. L. ; assignee: Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass. ; filed: apr. 26, 1973 ; appl. № US 35451573 ; pub. 19.08.1975.
35. **Huckabee, M.** Rate-controlled sintering of fine-grained alumina / M. Huckabee, H. Palmour III // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1972. — Vol. 51, № 7. — P. 574–576.
36. **Huckabee, M. L.** Rate-controlled sintering as a processing method / M. L. Huckabee, T. M. Hare, H. Palmour III // Proceedings of the fourteenth university conference on ceramic science. Vol. 11 of the series ; ed. by H. Palmour III, R. F. Davis, T. M. Hare. — New York and London : Plenum Press, 1978. — P. 205–215.
37. **Palmour III, H.** Rate-controlled sintering revisited / H. Palmour III, T. M. Hare // Proc. 6th world round table conf. on sintering, Herceg-Nov, Yugoslavia ; ed. by G. C. Kuczynski [et al.]. — New York : Plenum Press, 1987. — P. 17–34.
38. **Скоруход, В. В.** Спекание с контролируемой скоростью нагрева как способ управления микроструктуры керамики и подобных материалов / В. В. Скоруход, А. В. Рагуля // Порошковая металлургия. — 1994. — № 3/4. — С. 1–10.
- Skorokhod, V. V.** Sintering at a controlled rate as a method for regulating the microstructure of ceramics and similar sintered materials / V. V. Skorokhod, A. V. Ragulya // Russ. Non-Ferr. Metals. — 1995. — Vol. 33. — P. 109–117.
39. **Brook, R. J.** Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties / R. J. Brook // Proc. Brit. Ceram. Soc. — 1982. — Vol. 32, № 3. — P. 7–24.
40. **Xie, Z. P.** Densification and grain growth of alumina by microwave processing / Z. P. Xie, J. L. Yang, Y. Huang // Mater. Lett. — 1998. — Vol. 37. — P. 215–220.
41. **Opfermann, J.** Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung / J. Opfermann, G. Wilke, W. Ludwig [et al.] // VI. Herbstschule, Meisdorf 14.18. Nov. 1988, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 1991. — S. 51–79.
42. **Kaisersberger, E.** Kinetische Analyse thermischer Effekte / E. Kaisersberger, J. Opfermann // Laborpraxis. — 1992. — Bd 4. — S. 360–364.
43. **Opfermann, J.** An improved method for invariant kinetic parameters and a high level of model differentiation / J. Opfermann, F. Giblin, J. Mayer [et al.] // Am. Lab. — 1995. — Vol. 27, № 4. — P. 34–41.
44. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts / J. Opfermann // Therm. Anal. and Calorim. — 2000. — Vol. 60, № 2. — P. 641–658.
45. **Opfermann, J. R.** Model-free analysis of thermoanalytical data — advantages and limitations / J. R. Opfermann, E. Kaisersberger, H. J. Flammersheim // Thermochim. Acta. — 2002. — Vol. 391, № 1/2. — P. 119–127.
46. **Müller, A. C.** Modelling and optimisation of solid electrolyte sintering behaviour by thermokinetic analysis / A. C. Müller, J. R. Opfermann, E. Ivers-Tifféea // Thermochim. Acta. — 2004. — Vol. 414, № 1. — P. 11–17.
47. **Opfermann, J.** Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis results / J. Opfermann, J. Blumm, W. D. Emmerich // Thermochim. Acta. — 1998. — Vol. 318, № 1/2. — P. 213–220.
48. **Dilatometer Special Software. LINSEIS.** Software for dilatometers. [Электронный ресурс] — 6 p. Режим доступа : https://www.linseis.com/wp-content/uploads/2018/06/Dilatometer_Special_Software_01.pdf.
49. **Zgalat-Lozynskyy, O.** Spark plasma and rate controlled sintering of high-melting point nanocomposites / O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, M. Herrmann // Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties. — 2012. — Vol. 1, № 3. — P. 03CNN05 1–4. Режим доступа : https://www.academia.edu/33922701/Spark_Plasma_and_Rate_Controlled_Sintering_of_High-Melting_Point_Nanocomposites.
50. **Chen, P.-L.** Grain boundary mobility in Y₂O₃: defect mechanism and dopant effects / P.-L. Chen, I.-W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1801–1809.
51. **Chen, P.-L.** Sintering of fine oxide powder. I. Microstructural evolution / P.-L. Chen, I.-W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 3129–3141.
52. **Chen, P.-L.** Sintering of fine oxide powders. II. Sintering mechanisms / P.-L. Chen, I.-W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 3. — P. 637–645.
53. **Chen, I.-W.** Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / I.-W. Chen, X.-H. Wang // Nature. — 2000. — Vol. 404, № 6774. — P. 168–171.
54. **da Silva Jr, J. F.** Two-step sintering applied to ceramics / J. F. da Silva Jr, R. M. do Nascimento, U. U. Gomes [et al.] //

Sintering of ceramics — new emerging techniques ; ed. by dr. A. Lakshmanan. Croatia : Published by InTech, 2012. — 610 p.

55. **Rajeswari, K.** Micro structural control of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) through modified conventional sintering methodologies / *K. Rajeswari, A. R. Reddy, U. S. Hareesh* [et al.] // *Science of Sintering*. — 2010. — Vol. 42, № 1. — P. 91–97.

56. **Wang, X.-H.** Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. I. Y_2O_3 / *X.-H. Wang, P.-L. Chen, I.-W. Chen* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 431–437.

57. **Maca, K.** Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures / *K. Maca, V. Pouchly, P. Zalud* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 2. — P. 583–589.

58. **Hesabi, Z. R.** Processing of titania nanoceramics via conventional sintering, two-step sintering and two-step sintering assisted by phase transformation / *Z. R. Hesabi, M. Mazaheri*. Advanced materials for sustainable developments: Ceramic engineering and science proceedings. — Vol. 31, № 9 ; ed. by H.-T. Lin, A. Gyekenyesi, L. An [et al.]. — New York : John Wiley and Sons Ltd, 2010. — 150 p.

59. **Shahraki, M. M.** Two-step sintering of ZnO varistors / *M. M. Shahraki, S. A. Shojaee, M. A. F. Sani* [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2011. — Vol. 190. — P. 99–105.

60. **Анненков, Ю. М.** Двухстадийная технология спекания корундовой и циркониевой керамики / *Ю. М. Анненков, А. О. Окенова, А. С. Ивахутенко* // Институт государственного управления, права и инновационных технологий (ИГУПИТ). Интернет-журнал «Науковедение». — 2012. — № 4. — С. 1–6. Режим доступа : <http://naukovedenie.ru120TBH412>.

61. **Wang, X.-H.** Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. II. $BaTiO_3$ and $Ni-Cu-Zn$ ferrite / *X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 438–443.

62. **Xie, Y.** Particle size control, sinterability and piezoelectric properties of $BaTiO_3$ prepared by a novel composite-hydroxide-mediated approach / *Y. Xie, T. Kimura, S. Yin* [et al.] // *Materials Sciences and Applications*. — 2011. — Vol. 2, № 7. — P. 758–764.

63. **Fathi, M. H.** Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite / *M. H. Fathi, M. Kharaziha* // *Mater. Lett.* — 2009. — Vol. 63, № 17. — P. 1455–1458.

64. **Karaki, T.** Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering / *T. Karaki, K. Yan, M.*

Adachi // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 46, № 10B. — P. 7035–7038.

65. **Rafferty, A.** Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic / *A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon* // *Ceram. Int.* — 2008. — Vol. 34, № 1. — P. 15–21.

66. **Wang, X.-H.** New progress in development of ferroelectric and piezoelectric Nanoceramics (Review) / *X.-H. Wang, I-Wei Chen, X.-Y. Deng* [et al.] // *J. Adv. Ceram.* — 2015. — Vol. 4, № 1. — P. 1–21.

67. **Hesabi, Z. R.** Enhanced electrical conductivity of ultrafine-grained $8Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 produced by two-step sintering technique / *Z. R. Hesabi, M. Mazaheri, T. Ebadzadeh* // *Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 494, № 1. — P. 362–365.

68. **Hao, J. G.** Improved piezoelectric properties of $(K_xNa_{1-x})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ lead-free ceramics fabricated by combining two-step sintering / *J. G. Hao, W. F. Bai, B. Shen* [et al.] // *Alloys Compd.* — 2012. — Vol. 534. — P. 13–19.

69. **Salahi, E.** Effect of processing on mechanical properties of zirconia alumina hydroxyapatite nanocomposites fabricated by two-step sintering / *E. Salahi, M. Alidoustib, S. Isafi* [et al.] // *Proceedings of the 4th international conference on nanostructures (ICNS4)*. 12–14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran. — P. 266–269.

70. **Moon, S.-M.** Nanostructural and physical features of $BaTiO_3$ ceramics prepared by two-step sintering / *S.-M. Moon, X. Wang, N.-H. Cho* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2009. — Vol. 117, № 1366. — P. 729–731.

71. **Wang, C.-J.** Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics / *C.-J. Wang, C.-Y. Huang, Y.-C. Wu* // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1467–1472.

72. **Lóh, N. J.** A review of two-step sintering for ceramics / *N. J. Lóh, L. Simão, C. A. Faller* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 142. — P. 12556–12572.

73. **Maeda, M.** Fabrication and superconducting properties of highly dense MgB_2 bulk using a two-step sintering method / *M. Maeda, Y. Zhao, Y. Watanabe* [et al.] // *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*. — 2009. — Vol. 19, № 3. — P. 2763–2766.

74. **Kim, K.-W.** Preparation of fine grained SiC at reduced temperature by two-step sintering / *K.-W. Kim, K.-S. Oh, H. Lee* [et al.] // *Archives of Metallurgy and Materials*. — 2015. — Vol. 60, № 2. — P. 1539–1542. ■

Получено 26.08.19
© А. В. Беляков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Materials Congress 2020

21st World Congress on
Materials Science and
Engineering

June 22-23, 2020 Rome, Italy

<https://materialsscience.insightconferences.com/>

Д. т. н. С. М. Логвинков¹, д. т. н. Г. Н. Шабанова² (✉), д. т. н. А. Н. Корогодская²,
к. т. н. В. Н. Шумейко², к. т. н. О. Н. Борисенко¹

¹ Харьковский национальный экономический университет,
г. Харьков, Украина

² НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.2.017:620.186]:662.741.041

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИНАСА В ПРОКАЛОЧНЫХ ПЕЧАХ КОКСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Представлены результаты исследований изменений фазового состава и структуры динасовых огнеупоров в эксплуатационных условиях при коксовании углей. Причинами наблюдавшихся изменений являются различия в температурах и скоростях охлаждения/нагрева динаса при циклических загрузках/выгрузках коксующего материала, а также условия контакта огнеупора с эксплуатационной средой, степень и характер механических нагрузок в разных зонах кладки коксовых печей. Отмечены закономерности и особенности организации макро- и микроструктуры в формирующемся фазовым составом динасового огнеупора в разных зонах кладки коксовой печи. Установлено, что критических изменений для целостности материала динасовых изделий в микроструктуре и фазовом составе не выявлено, что подтверждает дальнейшую эксплуатационную пригодность таких изделий в условиях их испытаний на стендовой установке опытно-промышленного производства.

Ключевые слова: коксовая печь, футеровка, динасовые огнеупоры, эксплуатационная пригодность.

ВВЕДЕНИЕ

Кокс является одновременно и основным видом топлива, и сырьевым компонентом железуглеродистых сплавов — чугуна. Удельная теплотворная способность кокса выше, чем у наиболее метаморфизированных антрацитов углей, что предопределяет его применение для повышения полезного объема металлургических агрегатов выплавки чугуна. Кокс получают в процессе обогащения твердых горючих ископаемых (на основе спекающихся углей) и другого углеводородного сырья нагреванием без доступа воздуха (пиролизом) до 900–1150 °С в печных камерах при двухстороннем подводе тепла от греющих стен с более высокой температурой. Конечными продуктами коксования углей являются: твердый целевой остаток — кокс, коксовый газ, каменноугольная смола и сырой бензол. Сопутствующие продукты коксования подвергаются улавливанию и дальнейшей переработке в ценные химические продукты (нафталин, фенол, пиридиновые основания и др.), а также используются в качестве вторичных энергетических ресурсов. Важнейшей особенностью коксования

углей является двухстороннее перемещение нестационарного теплового потока от поверхностей печных стен к осевой плоскости загрузки шихты (в том числе включающей специально отформованные брикеты) с ее объемным разбуханием и перемещением пластического слоя в направлении движения температурного поля. Нестационарность при этом обусловлена непрерывным изменением теплофизических характеристик коксующей шихты из-за выделения парогазовых продуктов, изменений плотности, вещественного состава и микроструктуры компонентов. Это обстоятельство важно для анализа возможных повреждений и конструкторских расчетов футеровки при механических нагрузках на отопительные стенки и соответствующих нормальных и изгибающих деформаций (наряду с нагрузками от загрузочных вагонеток, усилий коксовыталивания и др.).

Для повышения эффективности коксового производства печные камеры конструктивно объединяют в блок батарей и дополняют регенераторами (чаще двумя). Традиционным огнеупором для отопительных стен и верхней части регенераторов является динас, так как он обладает лучшими характеристиками при высоких температурах по сравнению с шамотными огнеупорами, которые также массово используются в других конструктивных элементах футеровки коксовых печей [1–6]. Огнеупорное производство для коксовых батарей выпускает специ-



Г. Н. Шабанова
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

альные марки динаса в связи с ограничениями на возможность использования традиционных железосодержащих минерализаторов, обуславливающих требуемый уровень перерождения кварца в полиморфные модификации — тридимит и кристобалит. Для коксового динаса в большей мере используют кальцийсодержащие модификаторы. По техническим требованиям разные марки коксового динаса незначительно различаются. Представление об их характеристиках демонстрируют динасовые огнеупоры марки КД-2 (ТУ У 322-7-00190503-125-97, Красноармейский динасовый завод): содержание SiO_2 не менее 94 мас. %, кажущаяся плотность менее 2,35 г/см³, открытая пористость 19–23 %, предел прочности при сжатии более 30 МПа, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа выше 1620 °С, остаточное расширение при 1450 °С менее 0,3 %. Типичный фазовый состав таких огнеупоров включает в основном γ -тридимит (44–48 мас. %), β -кристобалит (38–42 мас. %), β -кварц (2,5–3,5 мас. %) и стеклофазу (9–11 мас. %).

В последние годы активно пересматриваются конструкторско-технологические решения не только в коксовом производстве, но и в производстве динаса. В частности, разрабатываются новые составы минерализаторов, методы их введения в шихту (например, в виде шликера), условия и температурный режим обжига (типичные максимальные температуры 1410–1420 °С), характеристики шихты и условия прессования (типичное давление прессования ~50 МПа), возможности расширения сырьевой базы (например, переход от кварцитов Овручского месторождения к кварцитам более медленно перерождающимся и с пониженной огнеупорностью или, напротив, к быстро перерождающимся кварцитам Кировоградского, Антоновского месторождения и др.) [7]. Соответственно, требуются исследования в направлении определения изменений фазового состава и структуры динасовых огнеупоров в эксплуатационных условиях, что и являлось целью настоящей работы.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовали образцы экспериментальных динасовых изделий, которыми футерованы камеры коксования прокаточной печи опытно-промышленной установки производства кокса. Образцы плоскопараллельной формы толщиной 15–20 мм были выпилены из исходного динасового кирпича (образец *И*) и из различных зон кладки камеры коксования по ее высоте: зоны спекания коксовых брикетов с рабочими температурами 600–800 °С (образец *С*), зоны полукоксования с рабочими температурами 750–900 °С (образец *П*) и зоны коксования с рабочими температурами 900–1150 °С (образец *К*).

Структурные особенности поверхностей и сколов образцов исследовали в отраженном свете под оптическим микроскопом МИК-1. Петрографические исследования выполняли в прозрачных шлифах и в порошковых препаратах на оптическом поляризационном микроскопе МИН-8 с использованием набора стандартных иммерсионных жидкостей ИЖ-1. Прозрачные шлифы готовили по методике, описанной в статье [8], отбирая пробы от исследуемых образцов с двух концов — со стороны наиболее видоизмененной (рабочей зоны) и противоположной стороны (наименее измененной зоны). Порошковые препараты готовили из соответствующих проб образцов, растирая их корундовым пестиком в корундовой ступке до полного прохода через стандартное сито № 0063. Из этих же порошков готовили средние пробы и их параллельно исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в Cu K_α -излучении (трубка 2БСВ28Cu, диапазон 10^{-3} имп/с, метка 2θ — 1 град, диапазон съемки в пределах значений двойных брэгговских углов (2θ) от 5 до 55 град, скорость бумажной ленты 600 мм/ч, скорость детектора 1 град/мин, напряжение 28 кВ, ток 18 мА; для режимов прецизионных съемок в интервале $2\theta = 20\div 24$ град напряжение 35 кВ, ток 20 мА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макроструктура образца *И* при визуальном осмотре и изучении в отраженном свете является типичной для динасовых огнеупоров: поверхностный слой (<0,3 мм) имеет бурый цвет, каверны и поры визуально не наблюдаются; далее от поверхности цвет меняется от бурого к темно-серому, заметны округлые поры (до 0,5 мм) и отдельные каверны (до 1,5 мм). Центральная часть образца выглядит более плотной с неравномерно распределенными включениями белого цвета округлой (до 1,5 мм в поперечнике) и реже изометричной формы (до 3,5 мм). Наиболее вероятно, что эти включения являются результатом сухого метода внесения комовой извести (минерализатора) в шихту при недостаточном контроле степени ее помола и гомогенизации сырьевых компонентов при производстве динаса. Поверхность среза при 200-кратном увеличении выглядит неравномерно пористой, много пронизаемых пор с преобладающим размером около 0,1 мм, сливающихся иногда в более крупные. Характер пор извилистый, огибающий крупные частицы (до 3 мм) и отдельные плотные агрегаты более мелких частиц. Различные частицы можно отнести к трем типам:

1 — слагающие матричную фазу от светло-до темно-серых, имеющих стекловидный блеск контуров;

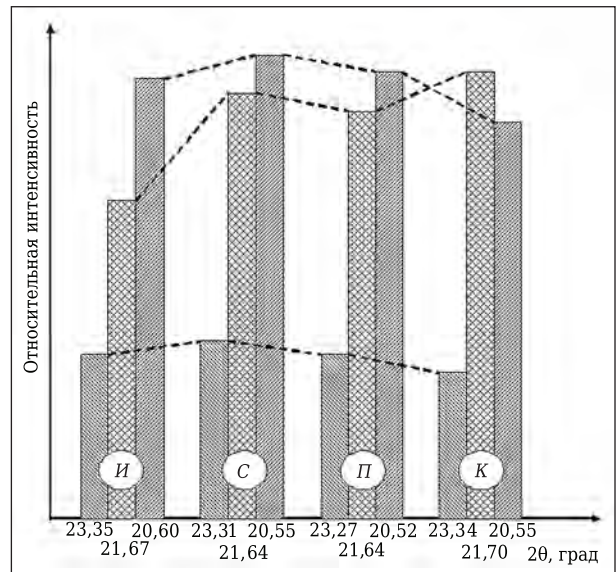
2 — распределенные по всему объему образца в виде коричневато-бурых вкраплений с преобладающим размером 0,05 мм;

3 — мелкодисперсные агрегаты белого цвета, покрывающие внутреннюю поверхность крупных пор и каверн и не наблюдающиеся в контакте с частицами второго типа.

Незначительные различия наблюдаются в образце *С*. В центральной части бурые включения часто образуют сростки, перемежающиеся со сростками серой матричной фазы. При 200-кратном увеличении фиксируются контакты агрегатов мелкодисперсного белого вещества с частицами бурого цвета. В образце *П*, напротив, бурых включений наблюдается значительно меньше. Реже встречаются в образце *П* и агрегаты белого вещества, которые в отдельных зонах приобретают характерный кристаллический блеск и «проникают» в серое матричное вещество, придавая ему более светлый оттенок. В образце *К* бурых включений (до 0,04 мм) также мало, как и в образце *П*, но белого вещества много (без кристаллического блеска) и оно локализовано в значительном количестве в поровом пространстве, как в образце *И*.

Основной кристаллической фазой в усредненных пробах каждого из образцов является γ -тридимит. При первоначальном режиме рентгенофазового анализа фиксируются основные дифракционные максимумы γ -тридимита и слабо-разрешимые (на уровне фоновой интенсивности) рефлексы (2θ , град/межплоскостное расстояние d , нм): образец *И* — 47,00/0,1933; 37,86/0,2376; 27,96/0,3191; 25,40/0,3506; образец *С* — 53,58/0,1710; 43,22/0,2093; 35,20/0,2550; 27,90/0,3198; образец *П* — 47,06/0,1931; 35,88/0,2502; 30,35/0,2944; 29,30/0,3480; 27,90/0,3198; 19,26/0,4608; присутствуют также вторичные рефлексы β -отражений: 19,50/0,4552 и 18,45/0,4810; образец *К* — 56,38/0,1632; 51,38/0,1778; 47,00/0,1933; 35,85/0,2505; 30,60/0,2921; 30,35/0,2945; 27,90/0,3197; 19,36/0,4584. Для идентификации кристаллических фаз по дифракционным максимумам выполнена прецизионная съемка этих же проб с предварительной детализацией дифрактограмм в интервале двойных брэгговских углов $2\theta = 24$ град, позволяющая отметить искажения кристаллической решетки γ -тридимита по наиболее интенсивным рефлексам (см. рисунок).

Немонотонное изменение интенсивностей основных дифракционных максимумов γ -тридимита (см. рисунок) указывает на разный характер деформаций и изменение параметров его кристаллической решетки. Кроме того, первый из указанных дифракционных максимумов во всех образцах расщеплен ($2\theta \sim 23,0$ град), что свидетельствует о влиянии других фаз, присутствующих в материале проб, на изменение интенсивности рефлексов и возможную маскировку фаз из-за наложения рефлексов с близкими значениями 2θ . Действительно, в режиме прецизионной съемки в пробе образца *И* идентифицируются гематит α -Fe₂O₃ (стандартные



Соотношение относительной интенсивности основных дифракционных максимумов γ -тридимита в исследуемых образцах

характерные d [7], нм: 0,269_x, 0,169₆ и 0,251₅) с несколько различающимися параметрами кристаллической решетки ($2\theta/d$) 35,20/0,2549; расщепленный из-за наличия близкого 2θ -рефлекса γ -тридимита (35,20/0,2549), а также менее характерный дифракционный максимум 31,80/0,2814 α -Fe₂O₃. Кроме того, в пробе *И* присутствует дифракционный максимум 25,90/0,3440, близкий к характерному для псевдоволластонита α -CaSiO₃ (0,197_x, 0,323₈, 0,280₆ и 0,342₂ нм [9]). Другие дифракционные максимумы псевдоволластонита маскируются присутствием γ -тридимита с близкими значениями рефлексов. Недостаточно надежно также по одному дифракционному максимуму можно различить β -кварц (26,74/0,3334) и β -кристобалит (31,40/0,2849). На дифрактограммах проб других образцов также присутствуют рефлексы, позволяющие отнести их к гематиту, псевдоволластониту, β -кварцу и β -кристобалиту. Вопросы о количественном соотношении этих фаз в пробах разных образцов и о степени искаженности их кристаллических решеток в рамках выполненных рентгенофазовых исследований решить невозможно из-за их меньшего содержания в материалах проб, деформированности кристаллических решеток и значительного маскирующего влияния γ -тридимита. Следует отметить также наличие очень незначительного гало на дифрактограммах, что свидетельствует о малом присутствии аморфной стеклофазы во всех исследованных образцах. Кроме того, можно предположить тенденцию увеличения содержания γ -тридимита и β -кристобалита в ряду проб образцов *И*–*С*–*П*–*К*.

Петрографические исследования наименее измененной зоны образца *И* показывают, что

материал условно можно представить участками наполнителя и связующей массы. Участки наполнителя близки к овальной форме (длина, мм: $2,0/(0,8-1,5)$, где в числителе — максимальный диапазон, в знаменателе — диапазон преобладающих размеров структурных элементов)*. Участки состоят из β -кristобалита, метакristобалита и бесструктурного метакristобалита и β -кварца (указаны в порядке убывания количественного содержания в фазовом составе). При этом β -кварц концентрируется в центральной части участков наполнителя, что указывает на его реликтовый характер (сохранился из-за незавершенности процессов перерождения). Зерна β -кварца угловатые, часто трещиноватые, размерами до 0,3 мм и в участках наполнителя (<0,5 мм) кварц не наблюдается. Показатели преломления β -кварца близки к стандартным [10] и изменяются в периферийной области из-за присутствия оболочки из метакristобалита (до 20–60 мкм) вокруг зерен β -кварца. Метакristобалитовая оболочка прорастает зернами β -кristобалита, слагающего чешуйчатые агрегаты (до 10–60 мкм) и плотно контактирующего со связующей массой. Связующая масса состоит из γ -тридимита, мелкодисперсных силикатов и оксидов железа. Частицы γ -тридимита имеют псевдогексагональный габитус и представлены призматическими кристаллами (60×120)/($20 \times 40-40 \times 80$ мкм), часто с копьевидными двойниками срастания. Силикаты представлены короткопризматическими зернами (до 100 мкм), сложенными бесцветными зернами псевдоволластонита α - CaSiO_3 и желтыми зернами пироксенов диопсид-геденбергитового ряда (CaMgSiO_3 – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Стеклофаза бесцветная и светло-желтая. Встречаются округлые и овальные поры в связующей массе. Преимущественный размер таких пор до 100 мкм.

В рабочей зоне образца *И*, сформировавшейся в ходе обжига динасового изделия, фазовый состав примерно такой же, как в наименее измененной зоне. Толщина рабочей зоны 8–11 мм. Участки наполнителя также состоят из β -кristобалита, метакristобалита и β -кварца, но имеются различия в микроструктуре. Характерные участки наполнителя имеют размеры 1,2/0,4–0,8 мм, частицы β -кristобалита составляют более плотные чешуйчатые агрегаты (до 120 мкм), а размер трещиноватых и угловатых зерен β -кварца составляет не более 80 мкм. В приповерхностной части рабочей зоны (толщиной 1,5–3,5 мм) участки заполнителя почти полностью тридимитизированы, размеры кристаллов γ -тридимита до 20×40 мкм. Связующая представлена призматическими кристаллами

γ -тридимита размерами $(100 \times 200)/(30 \times 80)$ – (60×160) мкм. Силикаты сосредоточены в частицах размерами до 80 мкм, а стеклофаза имеет цвет от бесцветной до светло-зеленой. В связующей массе встречаются округлые и овальные поры размерами до 240 мкм в диаметре.

Наименее измененная зона образца *С* состоит из участков наполнителя овальной формы $(2,0/(0,8-1,6))$ мм связующего. Наполнитель представлен трещиноватыми зернами β -кварца (до 180 мкм), вокруг которых имеются оболочки метакristобалита толщиной до 40 мкм, находящиеся в контакте с чешуйчатыми агрегатами (диаметром до 80 мкм) зерен β -кristобалита. Контакт участков наполнителя со связующей массой плотный, в связующей отмечаются поры размерами до 160 мкм преимущественно овальной формы. Связующее представлено призматическими кристаллами γ -тридимита $((200 \times 360)/(20 \times 40-40 \times 100))$ мкм, зернами силикатов размерами не более 160 мкм (псевдоволластонит и пироксены диопсид-геденбергитового типа) и бесцветной, иногда светло-желтой стеклофазы.

Рабочая зона образца *С* мало отличается от рабочей зоны исходного динаса. Отличия наименее измененной зоны образца *П* от аналогичных зон образцов *И* и *С* лишь в размерах участков наполнителя $(1,6/(0,6-1,2))$ мм, призматических кристаллов γ -тридимита $((30 \times 60)/(10 \times 20-20 \times 40))$ мкм с более часто встречающимися копьевидными двойниками срастания. Метакristобалит образует вокруг зерен β -кварца оболочки толщиной до 40 мкм. Зерна силикатов имеют аналогичный фазовый состав и представлены призматическими кристаллами длиной до 100 мкм, размер пор в связующей не более 120 мкм. В рабочей зоне образца *П* участки наполнителя овальной формы $(0,8/(0,3-0,6))$ мм представлены преимущественно γ -тридимитом с призматическими кристаллами (до 16×48 мкм). Кварц в рабочей зоне не отмечается, а β -кristобалит присутствует в подчиненном количестве по отношению к γ -тридимиту. В связующей γ -тридимит является также основной фазой, размеры призматических кристаллов $(160 \times 400)/40 \times 120-80 \times 240$ мкм. Зерна силикатов имеют диопсид-геденбергитовый состав и слагают дендритовидные агрегаты (до 80 мкм). Стеклофаза бесцветная и светло-желтая, встречаются поры размерами не более 200 мкм.

Участки наполнителя в наименее измененной зоне образца *К* овальной формы размерами $1,0/(0,4-0,6)$ мм. Преимущественно они представлены призматическими кристаллами γ -тридимита размерами $(32 \times 80)/(10 \times 20-20 \times 40)$ мкм, в подчиненном количестве присутствуют чешуйчатые зерна β -кristобалита (до 30 мкм) и трещиноватые зерна β -кварца (до 80 мкм) с оболочками метакristобалита толщиной до 20 мкм. В связующей также много γ -тридимитовых

* Подобная форма записи будет использоваться в дальнейшем.

призматических кристаллов размерами (160×500)/40×120–100×240) мкм, имеются дендритовидные агрегаты силикатов размерами (20/50–100) мкм и стеклофаза, в которой встречаются поры (до 200 мкм). Рабочая зона толщиной до 3–4,5 мм имеет однородное строение и состоит преимущественно из призматических кристаллов γ -тридимита размерами (200×400)/(40×100–100×240) мкм, дендритовидных агрегатов силикатов (до 100 мкм) и стеклофазы. В приповерхностной части рабочей зоны толщиной 0,1–0,3 мм в кристаллах γ -тридимита имеется сетка микротрещин с шагом 10–20 мкм, заполненных силикатами.

Анализ результатов петрографических исследований позволил оценить количественное соотношение фаз в разных зонах всех образцов динасовых огнеупоров (см. таблицу). Следует отметить также, что по результатам петрографических исследований не отмечены отложения сажистого углерода в поровом пространстве ни одной из исследованных проб образцов. Это практически исключает возможность протекания реакции, катализируемой в присутствии оксидов железа и ведущей к понижению прочности динаса из-за разрыхления структуры: $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

Обобщая результаты проведенных исследований, следует подчеркнуть отсутствие критических для целостности материала динасовых изделий изменений в микроструктуре и фазовом составе. Причинами наблюдавшихся изменений являются различия в температурах и скоростях охлаждения/нагрева динаса при циклических загрузках/выгрузках коксующего материала, а также условия контакта огнеупора с эксплуатационной средой, степень и характер механических нагрузок в различных зонах кладки коксовых печей.

Для обеспечения эксплуатационной надежности и длительности службы футеровки важной представляется тенденция изменения фазового состава в направлении снижения суммарного содержания β -кварца и β -кристобалита за счет повышения содержания γ -тридимита (особенно для образцов К, работающих в зоне максимальных температур (см. таблицу)). В со-

ответствии с такой тенденцией следует ожидать менее существенных сжимающих напряжений в материале при охлаждении, так как β -кварц обуславливает наиболее значимое уменьшение объема (~ 6 %), β -кристобалит — примерно на 5 %, а γ -тридимит — только примерно на 3,5 %. Более того, такой характер перекристаллизации β -кварца и β -кристобалита в γ -тридимит должен благоприятно сказываться на термостойкости, огнеупорности и температуре начала деформации динаса под нагрузкой. При этом небольшое увеличение количества стеклофазы в более термонагруженных образцах динаса (см. таблицу) свидетельствует, скорее, об интенсификации образования твердых растворов диоксид-геденбергитового типа (т. е. криптокристаллической фазы, а не расплава) за счет рационального содержания и вида минерализующих компонентов при производстве динасовых огнеупоров. Высокотемпературные характеристики в таких случаях могут снизиться мало (на 30 °С [2]) и не лимитируют эксплуатационной пригодности динаса в любых зонах кладки коксовых печей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные закономерности и особенности организации макро- и микроструктуры в сочетании с формирующимся фазовым составом динасового огнеупора в разных зонах кладки коксовой печи не выявили в них критических изменений после 30 коксований и подтверждают дальнейшую эксплуатационную пригодность таких изделий в условиях их испытаний на стендовой установке опытно-промышленного производства. Изменения структуры и фазового состава исследуемых образцов динаса обусловлены особенностями полиморфизма SiO_2 , условиями рекристаллизации гетерофазного материала и коалесценции пор при циклических нагревах и охлаждениях кладки коксовой печи при загрузках и выгрузках коксовой шихты. Явных признаков деградации структурной целостности, нарушающей общность зерен наполнителя со связующей массой и их плотный контакт, не наблюдалось. Не отмечалось и значительного разрыхления, вспучивания или ноздреватости

Содержание фаз в исследуемых образцах

Образец	Зона, толщина	Содержание фаз, об. %				
		β -кварц	β -кристобалит и метакристобалит	γ -тридимит	силикаты	стеклофаза
И	Наименее измененная	1–3	23–28	52–62	8–13	4–6
	Рабочая, 8–11 мм	~ 1	15–20	60–70	8–13	4–6
С	Наименее измененная	~ 1	17–22	63–73	5–10	5–7
	Рабочая, ~ 16 мм	Следы	10–15	66–76	8–13	5–7
П	Наименее измененная	1–3	30–35	46–56	5–10	4–6
	Рабочая, не измерялась	~ 1	23–28	54–64	8–13	5–7
К	Наименее измененная	<1,0	28–33	49–59	8–13	3–5
	Рабочая, 3–4,5 мм	Отсутствует	Не определяли	73–83	12–17	6–8

материала образцов из-за активного восстановления оксидов железа с осаждением в порах сажаистого углерода. На исследованных образцах не было известковых выплавок и крупных железистых пятен, а изменения окраски согласуются с известной тенденцией слабой миграции

оксида CaO-содержащих фаз вглубь материала изделия, из которого были выпилены образцы. Вышеизложенные результаты исследований не налагают ограничений на дальнейшую проверку эксплуатационной надежности динаса в анализируемых условиях коксового производства.

Библиографический список

1. **Кашеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. Книга 2. Служба огнеупоров / Л. М. Аксельрод, Г. И. Антонов, Е. Е. Грищенко [и др.] ; под ред. И. Д. Кашеева, Е. Е. Грищенко. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
3. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн, П. Барта, Х. Бартель [и др.] ; под ред. Г. Рочка, Х. Вутнау ; пер. с нем. И. Г. Очаговой. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
4. **Спирин, Ю. А.** Исследование метрологических характеристик стандартных образцов составов динаса и шамота при длительном хранении / Ю. А. Спирин, А. П. Никонова, Н. Н. Кончинко [и др.]. — Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного». — 2006. — № 106. — С. 191–198.
5. **Dohle, H.** Aufbau des Ofenbloks / Kokerei — Symposium in Charkov, Ukraine, 23–24.06.1993. — Veranstalter: UKRKOKS. — Vortrag № 4. — S. 1–20.
6. **Булах, В. Л.** Изготовление динасовых изделий с использованием сухих минерализаторов / В. Л. Булах, И. В.

Хончик, А. Ф. Тонкушин, Т. П. Пушко // Огнеупоры. — 1993. — № 10. — С. 15, 16.

7. **Мартыненко, В. В.** Исследование кварцитов Кировоградского месторождения с целью установления их пригодности для производства динасовых огнеупоров / В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина, И. В. Хончик [и др.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного». — 2012. — № 112. — С. 79–86.

8. **Логвинков, С. М.** Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / С. М. Логвинков, В. Н. Шумейко, А. Н. Корогодская, А. О. Нагорный // Вісник НТУ «ХПІ». — № 35 (1207). — 2016. — С. 14–24.

9. **ASTM.** Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. — Philadelphia, 1977. — 880 p.

10. **Винчелл, А. Н.** Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. — М. : Мир, 1967. — 526 с. ■

Получено 07.10.19

© С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова,
А. Н. Корогодская, В. Н. Шумейко,
О. Н. Борисенко, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR International
Colloquium on
Refractories

**63-й Международный коллоквиум
по огнеупорам 2020
«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»**

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| - Сталь | - Керамика |
| - Чугун | - Химия и нефтехимия |
| - Цветные металлы | - Производство энергии |
| - Цемент | - Защита окружающей среды |
| - Стекло | - и переработка отходов |

www.ic-refractories.eu

К. т. н. **А. А. Сметкин**, к. т. н. **В. Г. Гилёв** (✉), к. т. н. **М. Н. Каченюк**, **Д. С. Вохмянин**

*ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», г. Пермь, Россия*

УДК 621.762.5-127

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА И ЕГО ЖАРОСТОЙКОСТЬ

Представлены результаты исследований получения карбосилицида титана пористостью 20, 40 и 60 %. Экспериментальные образцы получены с использованием порообразователя в виде кристаллов NaCl. С помощью термомеханического анализа охарактеризованы процессы спекания пористых образцов при температуре до 1300 °С. Методом оптической микроскопии исследована поровая структура на макро- и микромасштабном уровнях. Выявлен характер окисления исследуемых образцов по изменению их массы от продолжительности испытаний и глубины проникновения коррозии на воздухе при 1100 °С. Методами рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии установлено, что при высокотемпературном окислении формируется преимущественно оксид титана в форме рутила.

Ключевые слова: пористый карбосилицид титана, порообразователь, поровая структура, жаростойкость, высокотемпературное спекание, оксид титана.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые МАХ-фазы в последние годы представляют интерес как уникальные материалы и требуют систематических исследований управления пористостью и размером пор для оптимизации их функциональных свойств. Например, пористый Ti_2AlC является привлекательным как материал для электродов в агрессивной химической среде, микробных топливных элементов (MFCs), солнечных объемных коллекторов [1]. Пористые МАХ-материалы с высоким уровнем открытой пористости могут использоваться в качестве преформ для металлокерамических взаимопроникающих композитов при получении материалов с исключительными демпфирующими свойствами [2–4].

Пористые МАХ-фазы получают неполным уплотнением МАХ-порошков или реакционным спеканием элементарных порошков [5–10] либо методом реплики с использованием шаблона полиуретановой губки [9, 11–13]. Однако неполное уплотнение не позволяет хорошо контролировать морфологию, пористость и размер пор в конечном продукте. Метод реплики, с другой стороны, позволяет хорошо контролировать размер пор и морфологию, но он является сложным и трудоемким, а также неподходящим для изготовления образцов с низкой пористостью. Предложено [1]

получение Ti_2AlC общей пористостью в диапазоне 62,5–84,4 об. % методом прямого вспенивания и гелевого литья с использованием агарозы как гелеобразующего компонента. В зависимости от открытой пористости средний размер окна ячейки находился в диапазоне 20–170 мкм.

Еще одним эффективным способом получения высокопористых МАХ-материалов является использование различных порообразователей. Пористость может быть сформирована соответствующим выбором материала порообразователя, который определяет размер и форму пор в конечном продукте. Технически процесс порообразования заключается в смешивании порошков основного материала и порообразователя с последующим прессованием заготовок. Удаление порообразователя происходит до или во время спекания в результате растворения или испарения [14, 15]. Типичные порообразователи, используемые в получении пористого титана и МАХ-материалов: карбамид, гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 , магний, гидрид титана или частицы полимера [16–21]. Преимущества легко растворимых порообразователей очевидны, поскольку такие компоненты практически не загрязняют материал и с их помощью легко регулировать поровую структуру. В наибольшей степени исследователями уделено внимание использованию порообразователей в виде хлористого натрия, сахарозы, гидрокарбоната аммония. Так, представлены результаты исследований пористого Ti_2AlC , полученного с использованием сахара-сырца в качестве порообразователя [22]. Показано, что с помощью лег-



В. Г. Гилёв
E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

ко растворимого порообразователя можно сформировать однородную структуру пористостью в диапазоне 23–76 об. % с размером пор 100–500 мкм. При спекании происходит частичное разложение Ti_2AlC на Ti_3AlC_2 . Пористые образцы Ti_2AlC пористостью в диапазоне 10–71 об. % с размером пор 42–545 мкм получены с помощью кристаллов NaCl [23]. Показано [24], что использование кристаллов белого сахара позволило получить Ti_2AlC и Ti_3SiC_2 общей пористостью до 71 об. % с размером пор от 250 до 1000 мкм. Установлено, что количество и тип пористости оказывают большее влияние на упругие свойства, чем размер пор.

В разных публикациях пористые МАХ-материалы представлены преимущественно Ti_2AlC . По пористому карбосилициду титана работы практически отсутствуют, хотя очевидно, что пористость может быть полезным микроструктурным параметром для оптимизации механических и функциональных свойств Ti_3SiC_2 . Цель настоящей работы — получение пористого карбосилицида титана с использованием легко растворимого порообразователя, анализ его макро- и микропористой структуры, изучение жаростойкости при 1100 °С.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходного материала для изготовления пористых образцов использовали порошок карбосилицида титана со средним размером частиц $d_{50} = 24$ мкм и содержанием Ti_3SiC_2 порядка 98 %. В качестве порообразователя использовали кристаллы поваренной соли NaCl крупного помола следующего гранулометрического состава: мельче 1,2 мм включительно не менее 85 %, крупнее 2,5 мм не более 3 %. Образцы получали по следующей схеме: приготовление смеси ($Ti_3SiC_2 + NaCl$) в смесителе со смещенной осью в течение 30 мин; холодное прессование смесей под давлением 800 МПа; удаление порообразователя; спекание в вакууме при 1300 °С в течение 1 ч. Массу порообразователя рассчитывали в зависимости от желаемой пористости образцов — 20, 40 и 60 % соответственно. Навеску Q смесей вычисляли по формуле

$$Q = r \cdot V(1 - P/100) \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (1)$$

где r — плотность компактного материала; V — объем прессовки; P — фактическая пористость спеченного изделия; K_1 — потери при прессовании (1,005–1,01); K_2 — потери при спекании (1,01–1,03).

Образцы из спрессованных смесей с различным содержанием порообразователя обмеряли, взвешивали и помещали в емкость с водой для полного растворения кристаллов соли при комнатной температуре. После этого образцы были взвешены. Далее пористые образцы сушили при

50–60 °С в течение 3 ч, а затем спекали в вакуумной печи.

Рентгеноструктурный анализ экспериментальных образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в $Cu K_\alpha$ -излучении, $\lambda = 15406$ нм. Для оценки фазового состава образцов после высокотемпературного окисления использован спектрометр комбинационного рассеяния Senterra (Bruker). Термодилатометрический анализ выполняли с помощью термомеханического анализатора SetsysEvolution 24 (Setaram) до 1300 °С при скорости нагрева 10 град/мин. Металлографический анализ пористых образцов, залитых в эпоксидную смолу, проводили на шлифах на оптическом микроскопе Axiovert-40MAT (Carl Zeiss). Статистическая обработка поровой структуры выполнена с помощью ПО ImageScopeColor (CMA). Высокотемпературное (при 1100 °С) циклическое окисление образцов проводили согласно ГОСТ 6130 в лабораторной муфельной электропечи сопротивления СНОЛ 1.6,2.5,1/11. Окисление образцов при отсутствии значительного убывания их массы, т. е. очевидного осыпания оксидной пленки, проводили в течение 30 ч. Длительность каждого цикла составляла 1, 2, 3, 4 ч и три раза по 5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термомеханического анализа образца пористостью 20 % показали, что при нагреве до 950 °С происходит тепловое расширение заготовки, активного процесса консолидации частиц не наблюдается, перемены начинаются при 900 °С. Далее активизируются процессы спекания, и скорость усадки в интервале 965–1300 °С соответствует максимальному значению — 0,15 %/мин. В образце пористостью 40 % тепловое расширение происходит при нагреве до 1050 °С; активного процесса консолидации частиц также не наблюдается. Затем протекает процесс спекания в интервале 1050–1300 °С, которому соответствует скорость усадки 0,033 %/мин. Анализ образца пористостью 60 % показал тепловое расширение до 1070 °С. Затем наблюдается процесс спекания, т. е. в интервале 1070–1300 °С скорость усадки соответствует 0,046 %/мин. Наблюдаемый рост температуры начала активного спекания образцов с ростом общей пористости обусловлен количеством межчастичных контактов в исходных образцах. С увеличением пористости от 20 до 60 % количество межчастичных контактов уменьшается, поэтому для формирования новых контактов необходима более высокая температура.

Спекание пористых заготовок можно оценить через их усадку в функции температуры до 1300 °С. Усадка всех образцов невысокая: порядка 2 % наблюдается у образцов пористостью 20 %, а также 0,18 и 0,43 % у образцов пористостью 40

и 60 % соответственно. Из показанных на рис. 1 кривых усадки и скорости усадки в зависимости от температуры нагрева следует, что наиболее активная усадка образцов пористостью 20 % начинается при 965 °С, а остальных образцов — при 1050–1070 °С. Вероятно, такое различие обусловлено толщиной перемычек в пористых образцах. Чем тоньше перемычки (у образцов пористостью 40 и 60 %), тем при незначительно более высокой температуре, но с наименьшей скоростью происходит консолидация материала.

Изменение толщины перемычек обуславливает изменение механизма консолидации. В материале заготовок пористостью 40 и 60 % при низких температурах в более тонких перемычках преобладает внешнее спекание [25] с переносом вакансий от пор к поверхности перемычек, что сопровождается уменьшением их толщины без усадки в других направлениях. Тем самым эти образцы частично теряют способность к усадке при более высоких температурах (так как частично произошло уплотнение). В материале заготовок пористостью 20 % при низких температурах в более толстых перемычках преобладает внутреннее спекание, так как путь вакансий от пор к поверхности в этом случае в 2–4 раза длиннее. Внутреннее спекание не приводит к уменьшению пористости перемычек, что способствует большей усадке при более высоких температурах по сравнению с заготовками пористостью 40 и 60 %.

Для всех экспериментальных образцов спекенного при 1300 °С пористого карбосилицида титана очевиден бимодальный характер поровой структуры. Визуально отчетливо наблюдаются очень крупные поры, по размерам и форме соотносимые с характеристиками порообразователя. Металлографическое изображение поровой структуры показано на рис. 2. Образцы пористостью 20 % имеют закрытые поры, соизмеримые с размером частиц порообразователя

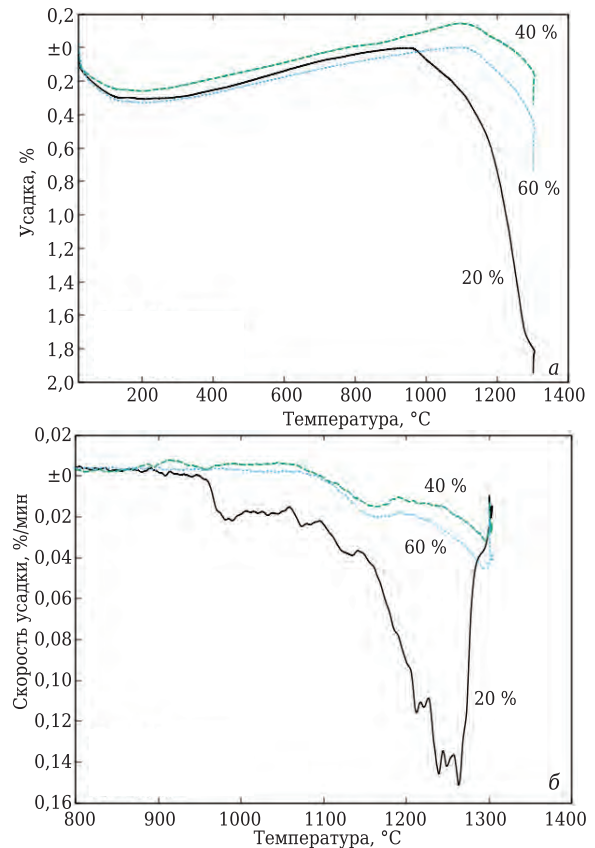


Рис. 1. Термодилатометрический анализ карбосилицида титана разной пористости (указана на кривых): зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) от температуры спекания

Поры, показанные на рис. 2, б, в, по-видимому, более связаны, чем показанные на рис. 2, а, т. е. с увеличением пористости растет связанность пор. Форма пор в образцах пористостью 20 и 40 % близка к эллиптической, что подтверждается оценкой фактора формы округлости $K_{\text{кр.уг}}$. У всех образцов среднее значение $K_{\text{кр.уг}} = 1,7$. Эллиптические поры обусловлены

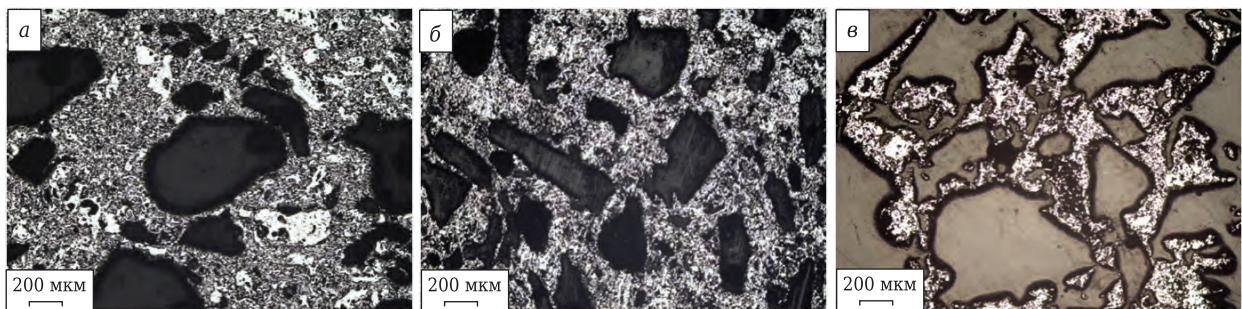


Рис. 2. Металлографическое изображение структуры карбосилицида титана пористостью 20 (а), 40 (б) и 60 % (в). $\times 50$

(см. рис. 2, а). Более пористые образцы обладают преимущественно сообщающимися порами (см. рис. 2, б, в). Толщина перемычек между порами с ростом общей пористости уменьшается значительно. Размер пор для образцов разной пористости приведен в табл. 1.

Таблица 1. Размеры пор образцов на основе Ti_3SiC_2

Пористость образца, %	Размеры, мкм	
	макропор	микропор
20	140–800	2–112
40	170–1000	2–130
60	350–1300	2–46

направлением нагрузки при холодном прессовании смесей с порообразователем. Поскольку форма частиц NaCl кубическая, эллиптическая форма пор, скорее всего, является следствием холодного прессования, поскольку более крупные кристаллы NaCl деформируются и в конечном итоге измельчаются. Морфология полученной авторами настоящей статьи макропористой структуры схожа с результатами, описанными в публикациях [23–25].

Результаты оптической металлографии перемычек показали, что они обладают пористостью микроразмерного масштаба (см. табл. 1). На рис. 3 показаны гистограммы распределения пор, как диаметров Фере, по размерам. Из гисто-

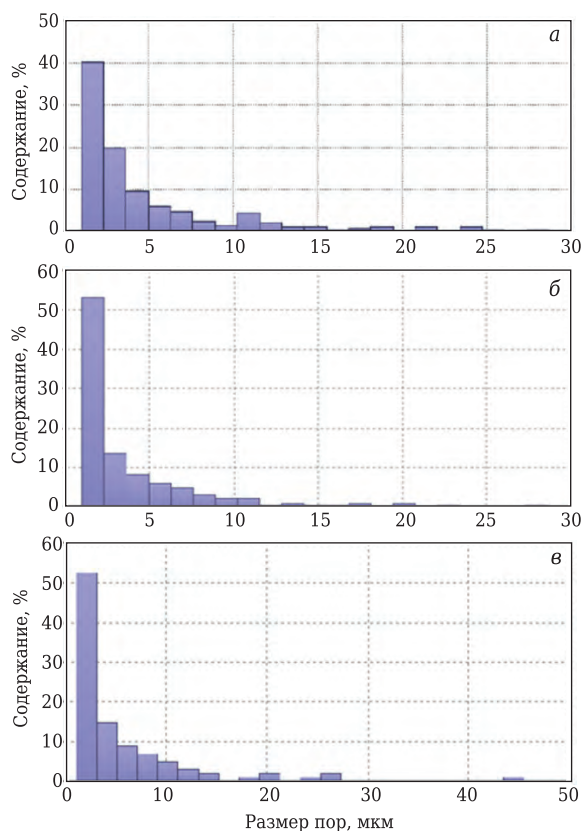


Рис. 3. Распределение пор по размерам в перемычках высокопористого карбосилицида титана: а — пористость 20 %; б — пористость 40 %; в — пористость 60 %

Таблица 2. Изменение массы образцов пористого карбосилицида титана в зависимости от продолжительности их выдержки при 1100 °С на воздухе

Продолжительность выдержки τ , ч	Изменение массы, г, образцов пористостью, %		
	20	40	60
1	0,3277	0,3407	0,1444
3	0,3893	0,4193	0,1821
6	0,4451	0,4896	0,2102
10	0,4981	0,5512	0,2313
15	0,5489	0,6053	0,2466
20	0,5910	0,6461	0,2585
25	0,6243	0,6757	0,2667
30	0,6526	0,6976	0,2736

грамм следует, что наибольшая доля пор находится в диапазоне до 10 мкм. Средний размер пор перемычек практически не связан с общей относительной пористостью экспериментальных образцов и соответствует 5,6–6,2 мкм.

Важной характеристикой пористых объектов является хорошая прочность формируемого каркаса. Микротвердость HV_{50} , как одна из механических характеристик, приведена ниже:

Пористость образца, %.....	20	40	60
HV_{50}	676	731	1735

Увеличение твердости перемычек с ростом средней (открытой) пористости обусловлено ростом плотности перемычек. Результаты измерений микротвердости перемычек примерно совпадают с результатами измерений [26] пористых образцов Ti_3SiC_2 .

Для обобщения результатов исследований и выявления характера окисления исследуемых образцов определено изменение их массы от продолжительности испытаний τ (табл. 2) и глубины проникновения коррозии $h_{ув}$ в образцы (рис. 4). При определении зависимости $h_{ув}$ от τ учитываемая плотность образцов соответствовала 4,5 г/см³.

Из анализа константы скорости окисления следует, что на начальном этапе графическая зависимость характеризуется степенным видом, и в общем виде ее можно представить для всех образцов разной пористости уравнением типа $y = 0,02x^{0,2}$ (рис. 5). При $\tau > 10$ ч наблюдается линейный характер скорости окисления также у всех анализируемых образцов.

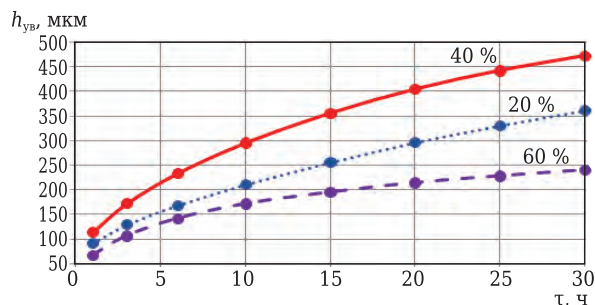


Рис. 4. Зависимость глубины проникновения коррозии $h_{ув}$ в образцы разной пористости (указана на кривых) от продолжительности их выдержки τ при 1100 °С

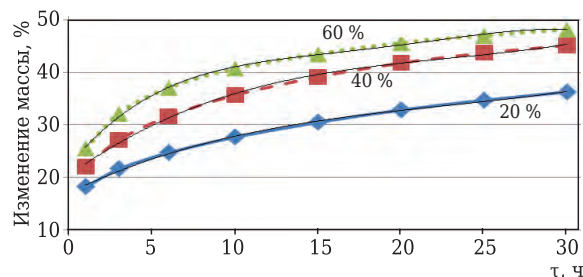


Рис. 5. Кинетика окисления образцов карбосилицида титана разной пористости (указана на кривых) при 1100 °С на воздухе

Результаты рентгенофазового анализа образцов после высокотемпературного окисления показали присутствие во всех образцах рутила. При этом интенсивность линий рутила уменьшается пропорционально плотности с увеличением пористости образцов. Представляет интерес проанализировать процесс окисления с точки зрения объемных эффектов реакций [27]. Окисление Ti_3SiC_2 можно представить реакцией $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 6\text{O}_2 = 3\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2\uparrow$ (или $2\text{CO}\uparrow$). (2)

Расчет массового и объемного эффектов реакции окисления по уравнению (2) дает величины $\Delta m = 53,1\%$ и $\Delta V = 83\%$, если продукты реакции рутил и кварц, и $\Delta V = 94\%$, если SiO_2 представлен в виде аморфной фазы типа кварцевого стекла.

Для уточнения фазового состава пористых образцов после высокотемпературного окисления проведен их анализ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Ниже представлены результаты исследований в виде оптического изображения (видеозахвата) области анализируемой поверхности образца и КР-спектра в этой области. Поверхность образцов пористостью 20, 40 и 60 % состоит преимущественно из рутила TiO_2 . На рис. 6 представлен КР-спектр с поверхности образца пористостью 20 %; такие же спектры характерны для остальных образцов. При этом во внутренней области образцов пористостью 20, 40 и 60 % помимо рутила присутствует в небольшом количестве анатаз. В общем случае поверхность пористых образцов представляет собой сплошную пленку из мелкокристаллических оксидов титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование кристаллов NaCl в качестве порообразователя позволяет формировать пористый материал на основе карбосилицида титана, как одного из ярких представителей МАХ-фаз, обладающих свойствами как металла, так и керамики.

Библиографический список

1. **Potoczek, M.** Porosity effect on microstructure, mechanical, and fluid dynamic properties of Ti_2AlC by direct foaming and gel-casting / M. Potoczek, A. Chmielarz, M. D. M. Innocentini [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 101. — P. 5346–5357. DOI: 10.1111/jace.15802. DOI: 10.1111/jace.15802.
2. **Amini, S.** Processing, microstructural characterization, and mechanical properties of a Ti_2AlC /nanocrystalline Mg-matrix composite / S. Amini, C. Y. Ni, M. W. Barsoum // Compos. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 69. — P. 414. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.007.
3. **Amini, S.** On the effect of texture on the mechanical properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases / S. Amini, M. W. Barsoum // Mater. Sci. Eng. A. — 2010. — Vol. 527. — P. 3707–3718. DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.073.

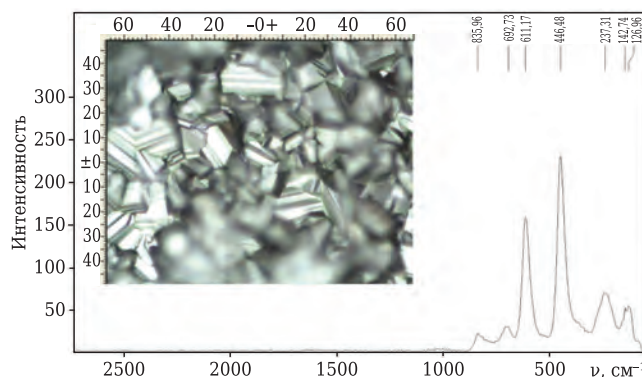


Рис. 6. Область анализа (на вставке) и КР-спектр поверхности образца пористостью 20 %

Общая пористость экспериментальных образцов достигает 60 %. Поровая структура является бимодальной: размеры микропор, сформированных в перемычках материала, находятся в диапазоне 2–130 мкм, размеры макропор 140–1300 мкм. Связанность поровой структуры увеличивается с ростом пористости. Форма пор ближе к эллиптическому виду, что обусловлено процессом холодного прессования смесей порошков карбосилицида титана и порообразователя.

Жаростойкость пористого карбосилицида титана при 1100 °С в течение 30 ч на воздухе слабо зависит от общей пористости и связана с поровой структурой перемычек. Глубина проникновения коррозии в образцы пористостью 20 и 40 % равна 355 и 480 мкм соответственно, в образец пористостью 60 % 250 мкм, однако у образца пористостью 60 % наблюдалось частичное осыпание. Поверхность окисленных образцов пористостью 20, 40 и 60 % состоит преимущественно из рутила; во внутренней области помимо рутила присутствует в небольшом количестве анатаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-58-00031 Бел а.

4. **Kontsos, A.** Nanocrystalline Mg-MAX composites: mechanical behavior characterization via acoustic emission monitoring / A. Kontsos, T. Loutas, V. Kostopoulos [et al.] // Acta Mater. — 2011. — Vol. 59. — P. 5716–5727. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.05.048.
5. **Brodnikovskii, N. P.** Structure and mechanical properties of porous titanasilicon carbide Ti_3SiC_2 / N. P. Brodnikovskii, M. P. Burka, D. G. Verbilo [et al.] // Powder Metall. Met. Ceram. — 2003. — Vol. 42. — P. 424–432.
6. **Firstov, S. A.** Mechanical properties of porous $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ and $\text{Ti}_4\text{AlN}_3/\text{TiN}$ nanolaminates at 20 to 1300 °С / S. A. Firstov, V. F. Gorban, I. I. Ivanova, E. P. Pechkovskii // Powder Metall. Met. Ceram. — 2010. — Vol. 49. — P. 414–423. DOI: 10.1007/s11106-010-9252-2.
7. **Firstov, S. A.** Effect of the composition and porosity of sintered titanium nanolaminates on their mechanical

- properties at high temperatures / S. A. Firstov, E. P. Pechkovskii, I. I. Ivanova [et al.] // *Strength Mater.* — 2006. — Vol. 38, № 6. — P. 24–36. DOI: 10.1007/s11223-006-0084-8.
8. **Zhang, H.** Pore formation process of porous Ti_3SiC_2 fabricated by reactive sintering / H. Zhang, X. Liu, Y. Jiang // *Materials.* — 2017. — № 10 (2). — P. 163. DOI: 10.3390/ma10020163.
9. **Hu, L.** Simple, inexpensive synthesis of damage-tolerant MAX phase foams / L. Hu, I. Karaman, M. Radovic // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2013. — Vol. 92, № 5. — P. 31, 32.
10. **Лепаклова, О. К.** Синтез, фазовый состав, структура и прочностные свойства пористых материалов на основе соединения Ti_3SiC_2 / О. К. Лепаклова, В. И. Итин, Е. Г. Астафурова [и др.] // *Физическая мезомеханика.* — 2016. — № 2. — С. 108–113.
11. **Sun, Z.** Preparation of reticulated MAX-phase support with morphology-controllable nanostructured ceria coating for gas exhaust catalyst devices / Z. Sun, Y. Lang, M. Li, Y. Zhou // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 93. — P. 2591. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03776.x.
12. **Thomas, T.** Fabrication techniques to produce micro and macro porous MAX-phase Ti_2AlC ceramic / T. Thomas. — University of Bath, 2014.
13. **Bowen, C.** Macro-porous Ti_2AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method / C. Bowen, T. Thomas // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41. — P. 12178–12185. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.038.
14. **Torres, Y.** Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder / Y. Torres, J. J. Pavón, J. A. Rodríguez // *J. Mater. Process. Technol.* — 2012. — Vol. 212. — P. 1061. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.12.015.
15. *Metal Foams: Fundamentals and Applications*; ed. by Nihad Dukhan. — DEStech Publications, Inc., 2013. — 458 p. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.07.002.
16. **Wenjuan, N.** Processing and properties of porous titanium using space holder technique / N. Wenjuan, B. Chenguang, Q. Guibao, W. Qiang // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2009. — Vol. 506. — P. 148. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.022.
17. **Wen, C. E.** Processing of biocompatible porous Ti and Mg / C. E. Wen, M. Mabuchi, M. Yamada [et al.] // *Scripta Mater.* — 2001. — Vol. 45. — P. 1147. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)01132-0.
18. **Esen, Z.** Processing of titanium foams using magnesium spacer particles / Z. Esen, S. Bor // *Scripta Mater.* — 2007. — Vol. 56. — P. 341. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.010.
19. **Gonzalez-Julian, J.** Processing and characterization of porous Ti_2AlC using space holder technique / J. Gonzalez-Julian, M. Bram // *Key Eng. Mater.* — 2016. — Vol. 704. — P. 197–203. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.704.197.
20. **Kim, I.-H.** Compression temperature and binder ratio on a process for fabrication of open-celled porous Ti / I.-H. Kim, W. Lee, S.-H. Ko, J. M. Jang // *Mater. Res. Bull.* — 2010. — Vol. 45. — P. 355. DOI: 10.1016/j.materresbull.2009.12.002.
21. **Gu, Y. W.** Synthesis and bioactivity of porous Ti alloy prepared by foaming with TiH_2 / Y. W. Gu, M. S. Yong, B. Y. Tay, C. S. Lim // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2009. — Vol. 29. — P. 1515. DOI: 10.1016/j.msec.2008.11.003.
22. **Velasco, B.** MAX phase Ti_2AlC foams using a leachable space-holder material / B. Velasco, E. Gordo, S. A. Tsipas // *J. Alloys Compd.* — 2015. — Vol. 646. — P. 1036–1042. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.235.
23. **Hu, L.** Processing and characterization of porous Ti_2AlC with controlled porosity and pore size / L. Hu, R. Benitez, S. Basu [et al.] // *Acta Mater.* — 2012. — Vol. 60. — P. 6266–6277. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.052.
24. **Velasco, B.** Influence of porosity on elastic properties of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 MAX phase foams / B. Velasco, E. Gordo, L. Hu [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2018. — Vol. 764. — P. 24–35. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.027.
25. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания; 2-е изд., перераб. и доп. / Я. Е. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 312 с.
26. **Firstov, S. A.** High-temperature short-term and long hardness of sintered compact and porous titanium-siliceous carbide Ti_3SiC_2 / S. A. Firstov, E. P. Pechkovsky // *Science and Sintering.* — 2004. — Vol. 36, № 1. — P. 11–20. <https://doi.org/10.2298/SOS0401011F>.
27. **Antsiferov, V. N.** Role of bulk and mass effects of reactions in reaction sintering processes / V. N. Antsiferov, V. G. Gilev // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* — 2016. — Vol. 57, № 7. — P. 715–722. (Scopus). DOI: 10.3103/S1067821216070026. ■

Получено 23.09.19

© А. А. Сметкин, В. Г. Гилёв,
М. Н. Каченюк, Д. С. Вохмянин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6th International Conference and Expo on

CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS

Международная конференция и выставка по КЕРАМИКЕ И КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ

8–9 июня 2020 г. г. Франкфурт, Германия

<https://ceramics.insightconferences.com/>



Д. т. н. **С. В. Хашковский**, д. т. н. **С. Н. Перевислов** (✉)

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

УДК 629.7.023.224:66.091.3

СИНТЕЗ ЖАРОСТОЙКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Nb–Cr–Mo–Si–B ИЗ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ IV–VIA ГРУПП

Приведены результаты исследований модификации состава композиций в системе Nb–Cr–Mo–Si–B халькогенидами молибдена. Показано положительное влияние использования MoS₂ и MoSe₂ в качестве составной части поликомпонентных бескислородных композиций, связанное с образованием в результате их диссоциации высокоактивной формы элементарного молибдена, что определяет высокую жаростойкость формируемого на их основе покрытия.

Ключевые слова: жаростойкие бескислородные покрытия, халькогенидные соединения, наноразмерные частицы (НРЧ).

ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования в качестве прекурсоров бескислородных соединений тугоплавких и других металлов расширяет области применения синтеза высокодисперсных материалов. Последнее десятилетие отмечено определенными успехами в области создания новых типов дисперсных систем, наноразмерных порошков и макроскопических объектов с уникальными морфологическими и структурными свойствами поверхности. Использование таких материалов открыло перспективы кардинальных изменений в условиях синтеза жаростойких покрытий и радикального улучшения их характеристик. Положительным примером может служить опыт применения нанокристаллических жаропрочных сплавов, используемых для изготовления деталей газовых турбин, работающих в условиях повышенных температур, термических градиентов и агрессивных сред [1–5]. Проблема получения высокодисперсных металлов является задачей многих исследователей [6–8]. Установлено, что увеличение степени дисперсности частиц выше некоторой пороговой величины (наноуровень) приводит к возрастанию доли поверхностного вклада в общие

свойства системы и является эффективным методом изменения свойств твердого тела [9–12].

Нанокристаллические материалы обладают уникальными свойствами: малым размером, высокой удельной поверхностью, большим объемным искажением структуры периферийных зон зерен в сочетании с бездефектной структурой их центральной части. Такая структура зерен обуславливает значительное повышение прочности материала [13–15]. Большая дефектность морфологических элементов может явиться причиной изменения их физико-химических свойств и искажения атомной структуры [16, 17].

Очень высокие температуры синтеза, большие скорости процессов, различные внешние воздействия способствуют образованию неравновесных («замороженных») состояний в растущих частицах. Наноразмерные частицы (НРЧ) обладают запасом избыточной энергии по сравнению с частицами микронного размера, что способствует их чрезвычайно высокой химической активности. Поэтому одна из важнейших особенностей энергонасыщенных НРЧ, получаемых в неравновесных условиях, — это интенсивное взаимодействие с компонентами среды, в которой они формируются. Характер зарождения и роста частиц новой фазы как на микро-, так и на макроуровне очень сложен и представляет собой единый физико-химический процесс, включающий ряд взаимосвязанных стадий, наиболее существенные из которых — реакции химического превращения, массоперенос, сорбционные явления, проявляющиеся в адсорбции-десорбции и реакциях частиц



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

на поверхности зародышей, их кристаллизация и т. д. Многие из этих стадий гетерогенны, протекают пространственно неоднородно, особенно на поверхности или в объеме твердой фазы.

Методы синтеза нанодисперсных материалов можно подразделить на физические и химические. Основу физических способов получения металлосодержащих высокодисперсных частиц составляют фазовые превращения первого рода в отсутствие химических реакций. Формирование вещества при химических способах протекает в результате химических превращений, в то время как образование новой фазы связано с фазовым переходом, т. е. с физическими процессами. Среди физических способов получения металлосодержащих высокодисперсных частиц можно выделить метод молекулярных пучков, катодное распыление, метод ударной волны, аэрозольный метод (газовое испарение), метод низкотемпературной плазмы, диспергирование (механическое, ультразвуковое и др.). Из химических методов прикладное значение имеют метод разложения (пиролиз, распад под действием излучения), плазмохимия, восстановление в растворе, электрохимический синтез, химическая сборка, криохимический синтез. Эти способы позволяют получать НРЧ различной дисперсности с разными физико-химическими свойствами. Выбор любого из перечисленных методов определяется производительностью, экологичностью, энергоемкостью, комплексом физических и химических свойств НРЧ, целью и задачами дальнейшего использования дисперсного продукта [18, 19].

При термическом разложении металлосодержащих прекурсоров обычно используют соли неорганических кислот, предельных и непредельных органических кислот (формиаты, оксалаты, нитраты и др.). Пиролизом термически нестабильных металлосодержащих соединений (гидридов, карбониллов, азидов, гидроксидов металлов, сложных элементо- и металлоорганических соединений) можно получить наноразмерные порошки металлов [20–22]. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при 200–260 °С получают порошки с размером частиц от $d_{0,5} = 100$ нм до $d_{0,5} = 300$ нм [23]. Термолиз веществ осуществляется в твердом, жидком и газообразном состоянии. Пиролиз в твердой фазе можно проводить в изотермических и неізотермических условиях в вакууме и контролируемой атмосфере, в условиях гетерогенных режимов превращения, которые сопровождаются явлениями межфазного транспортного переноса вещества. В то же время следует отметить отсутствие детального описания механизма распада большинства веществ, используемых для получения металлосодержащих НРЧ.

В состав поликомпонентных дисперсных композиций, на основе которых формируются бес-

кислородные жаростойкие покрытия, могут вводиться халькогениды или другие бескислородные соединения металлов IV–VIa групп Периодической системы элементов и аналогичные соединения некоторых металлов, которые играют роль легирующих добавок [24–28]. Экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность влияния модифицирования халькогенидными соединениями молибдена (MoS_2 и MoSe_2) композиций системы Nb–Cr–Mo–Si–B, на основе которых формируются покрытия, на процессы низко- и высокотемпературной стадий синтеза жаростойких бескислородных покрытий [29, 30].

Скорость осаждения $W_{\text{ос}}$ дисперсной составляющей в дисперсионной среде для ламинарной области можно описать формулой Стокса

$$W_{\text{ос}} = \frac{d^2 g (\rho_{\text{т}} - \rho)}{18 \mu}, \quad (1)$$

где d — диаметр частицы; g — ускорение свободного падения; $\rho_{\text{т}}$ — плотность твердых частиц; ρ — плотность среды; μ — вязкость среды [31].

Замена некоторых компонентов дисперсной композиции высокой плотности на бескислородные аналоги позволяет снизить скорость осаждения за счет уменьшения $\rho_{\text{т}}$ и d частиц, улучшив, таким образом, седиментационную устойчивость суспензий. Эта зависимость находит свое подтверждение при введении в состав композиций бескислородных соединений, таких как дисульфид молибдена MoS_2 , диселенид молибдена MoSe_2 и дисилицид молибдена MoSi_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование характера взаимодействия в условиях диспергирования и хранения суспензий, последующего нанесения на подложку, закрепления покрытия на поверхности подложки и предварительной низкотемпературной обработки (100–200 °С) с целью удаления остатков дисперсионной среды выявило высокую инертность указанных соединений к окислительному и эрозионному воздействию. В то же время результатом сравнительно низкой плотности и высокой дисперсности является увеличение содержания этих веществ в объеме исходной композиции и, как следствие, более равномерное их распределение в слое покрытия (табл. 1).

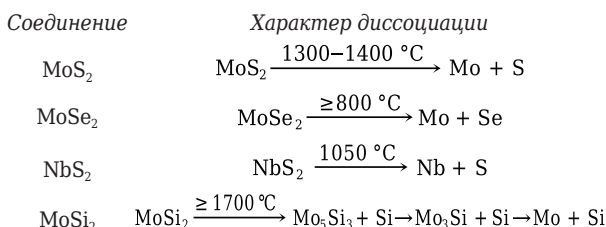
Изучение возможности использования электрофоретического метода для осаждения в составе компонентов дисперсной композиции бескислородных соединений показало, что при осаждении смеси Si– MoS_2 на поверхности подложки образуется однородный осадок необходимой толщины и состава (в пределах допустимых отклонений) [32, 33]. Определяющий критерий при выборе альтернативной замены многокомпонентных бескислородных композиций на однокомпонентные соединения связан с

Таблица 1. Сравнительные данные, характеризующие соотношение компонентов в бескислородных композициях, модифицированных халькогенидами (MoS_2 , MoSe_2) и MoSi_2

Компонент	ρ , г/см ³	Содержание компонента в композиции, мас. % (об. %)			
		Nb–Cr–Mo–Si–B	Nb–Cr–MoSi ₂ –Si–B	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B
Cr	7,19	27 (13,9)	27 (15,1)	24,5 (12,2)	21,7 (12,5)
Nb	8,57	10 (4,3)	10 (4,7)	9,1 (3,8)	8,02 (3,9)
Si	2,33	43 (68,5)	33 (55,4)	39,1 (60,2)	34,5 (61,4)
B	~2,40*	5 (7,7)	5 / 8,4	4,5 (6,8)	4,0 (6,9)
Mo	10,20	15 (5,5)	–	–	–
MoS ₂	4,80	–	–	22,7 (16,9)	–
MoSe ₂	6,90	–	–	–	31,8 (15,3)
MoSi ₂	6,12	–	25 (16,4)	–	–

* Кристаллическая модификация.

физико-химическими свойствами и поведением соединений в области высоких температур. Изначально круг этих соединений должен ограничиваться склонностью к термодеструкции на составляющие, одна из которых является элементом состава исходной композиции, а другая инертной или обладающей восстановительными свойствами компонентой с высокой упругостью пара в температурном интервале активации высокотемпературного синтеза покрытий. Как показывают данные [34–37], сульфиды и селениды тугоплавких металлов, такие как MoS_2 и MoSe_2 , наиболее адекватно отвечают этим требованиям. Предельная термическая устойчивость халькогенидов (MoS_2 , MoSe_2 , NbS_2) и MoSi_2 в условиях вакуума приведена ниже:



Для изучения возможности замены этими соединениями молибденовой составляющей в композициях, используемых при синтезе жаростойких бескислородных покрытий, исследовали характер термодеструкции MoS_2 и MoSe_2 и влияние продуктов их диссоциации на свойства синтезированных покрытий.

Эксперимент проводили в условиях, моделирующих процесс термической активации синтеза бескислородных покрытий системы Nb–Cr–Mo–Si–B в лабораторной высокотемпературной установке экспресс-синтеза, оснащенной вольфрамовыми нагревателями. Для исследования характера термодеструкции использовали покрытия MoS_2 и MoSe_2 , сформированные на пластинках размерами 12×10×2 мм из листового проката ниобиевого сплава 5ВМЦ. Слой из MoS_2 или MoSe_2 наносили на поверхность подложки методом погружения в суспензии, приготовленные с использованием в качестве дисперсионной среды ПАВ — 10 %-ного водного раствора

сульфонола. Для удаления влаги, летучих составляющих и закрепления слоя покрытия образцы термостатировали при 150 °С в течение 30 мин. В процессе термообработки на завершающей стадии воспроизводили оптимальные для данных объектов условия активации высокотемпературного синтеза бескислородных жаростойких покрытий, которые характеризуются интервалом 1450–1550 °С и остаточным давлением $P_{\text{ост}} = 27,5$ Па ($2 \cdot 10^{-4}$ ат). Максимальная температура образца через 2,5 мин при температуре нагревателя 1975 °С составляла (1515 ± 10) °С.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При исследовании физико-химических превращений, сопровождающихся термодеструкцией MoS_2 и MoSe_2 , применены методы растровой электронной микроскопии (SEM) и рентгенофазового анализа (РФА) поверхности образцов, выполненные на электронном микроскопе BS-300 и рентгеновском дифрактометре D-500 HS фирмы Siemens.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА исследуемых образцов показали, что продуктом термодеструкции как MoS_2 , так и MoSe_2 является молибден (рис. 1). По данным SEM, поверхность подложки доказывает формирование слоя, имеющего индивидуальные особенности морфологии и структуры, обусловленные характером распада прекурсоров (рис. 2). Сравнительная визуальная оценка поверхности частиц Mo, образованных при термодеструкции MoSe_2 , позволяет сделать заключение об их более упорядоченной структуре. Визуальная оценка фрагментов поверхности в условиях высокого разрешения SEM указывает на то, что продукты термического разложения представляют собой агломераты микронного (см. рис. 2, а, б), а в случае термодеструкции MoSe_2 , возможно, субмикронного размера (см. рис. 2, в, г). Термодеструкция MoSi_2 в отличие от халькогенидов носит промежуточный характер и завершается образованием низшего силицида Mo_5Si_3 и молибдена Mo [38–41]:

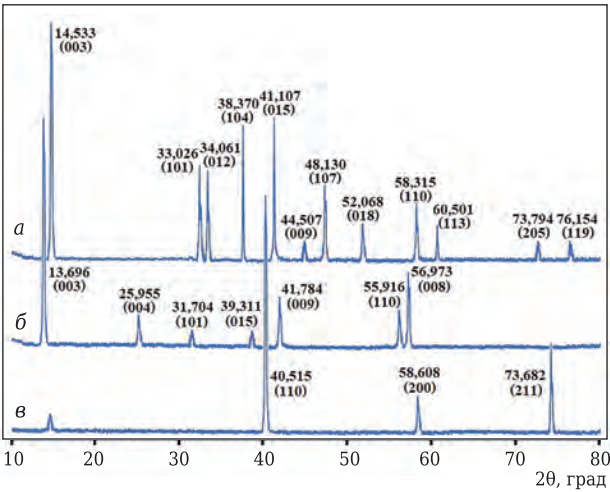
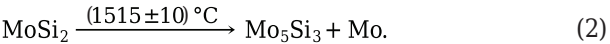


Рис. 1. Дифрактограммы MoS₂ (а) и MoSe₂ (б) в исходном состоянии и Mo (в) после процесса термодеструкции халькогенидов в течение 2,5 мин при температуре (1515±10) °С



Подтверждением эффективности замены молибденовой составляющей на халькогени-

ды молибдена явились данные сравнительных исследований свойств синтезированных покрытий как исходной системы Nb–Cr–Mo–Si–B, так и систем Nb–Cr–MoS₂–Si–B и Nb–Cr–MoSe₂–Si–B (табл. 2), полученных с помощью послойного РФА покрытий на дифрактометре; SEM поперечных шлифов в рентгеновском характеристическом излучении компонентов композиции; локального количественного анализа содержания компонентов в зоне подложка – покрытие, который проводили на рентгеноспектральном микроанализаторе; испытаний синтезированных покрытий на жаростойкость в печах сопротивления с силовыми (1400 °С) и хромитлантановыми нагревателями (1600 °С).

Оценка данных РФА синтезированных покрытий систем Nb–Cr–Mo–Si–B, Nb–Cr–MoS₂–Si–B и Nb–Cr–MoSe₂–Si–B (см. табл. 2) позволяет заключить, что диссоциация халькогенидов молибдена инициирует процессы формирования покрытий, в которых преобладают соединения с высокой жаростойкостью. Отличительной особенностью фазового состава

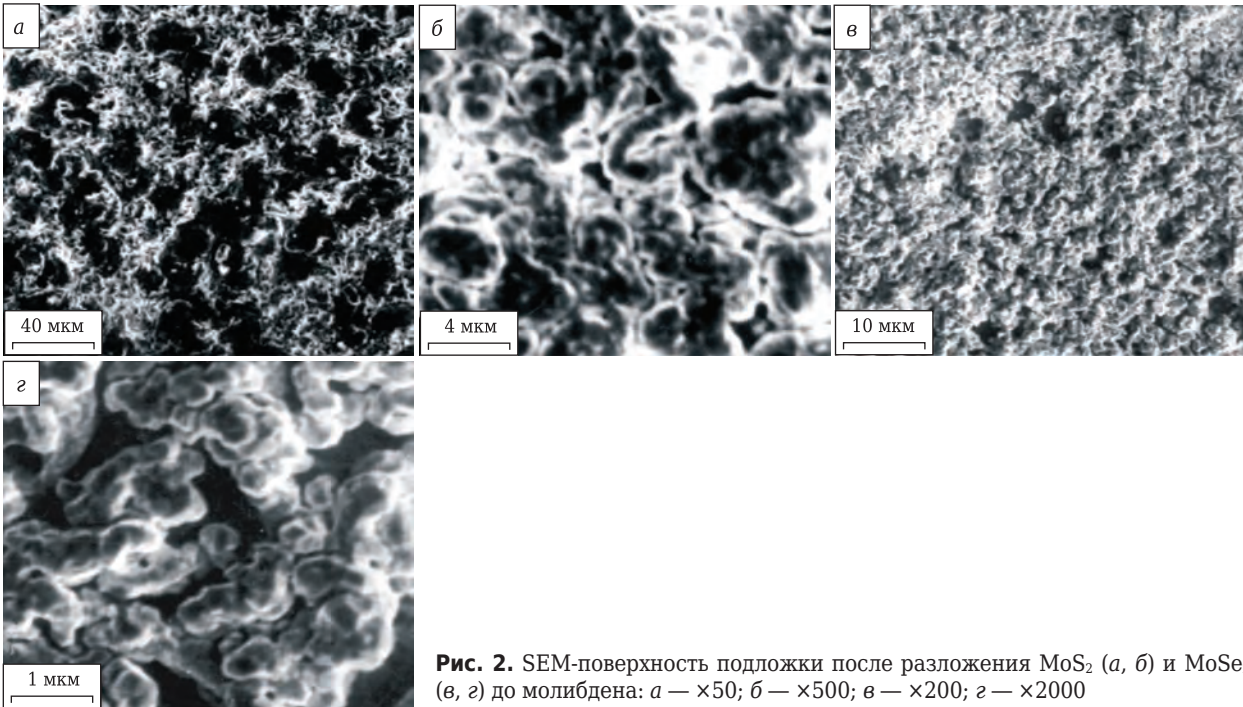


Рис. 2. SEM-поверхность подложки после разложения MoS₂ (а, б) и MoSe₂ (в, г) до молибдена: а — ×50; б — ×500; в — ×200; г — ×2000

Таблица 2. Данные сравнительных исследований фазового состава и жаростойкости бескислородных покрытий, синтезированных из композиций на основе Nb–Cr–Mo–Si–B, содержащих MoS₂ и MoSe₂

Композиция	Объект исследования	Основные образующиеся фазы	Жаростойкость, ч (1400/1600 °С)
Исходная Nb–Cr–Mo–Si–B	Поверхность покрытия	MoSi ₂ , Mo ₅ (B, Si) ₃ , NbSi ₂ , (Nb, Cr) _x B _y	45/3
	Промежуточная область	MoSi ₂ , Cr ₃ NbSi _{2,66} , NbSi ₂ , CrSi	
Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	Зона подложка – покрытие	MoSi ₂ , Cr ₃ NbSi _{2,66} , NbSi ₂ , NbB ₂	170/6
	Поверхность покрытия	MoSi ₂ , NbSi ₂ , Mo ₅ (B, Si) ₃ , (Nb, Cr) _x B _y	
Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B	Промежуточная область	MoSi ₂ , Cr ₃ NbSi _{2,66} , NbSi ₂	560/6
	Зона подложка – покрытие	MoSi ₂ , Cr ₃ NbSi _{2,66} , Nb ₅ Si ₃	
	Поверхность покрытия	MoSi ₂ , NbSi ₂ , CrB	
	Промежуточная область	Mo, MoSi ₂ , NbSi ₂ , Cr ₃ NbSi _{2,66}	
	Зона подложка – покрытие	Mo, MoSi ₂ , NbSi ₂	

покрытий, синтезированных из композиции Nb–Cr–MoSe₂–Si–B, является присутствие небольшого количества химически не связанного молибдена в зоне, примыкающей к подложке (первый и второй слой).

Сравнительные результаты SEM поперечных шлифов в рентгеновском характеристическом излучении ниобия, хрома, молибдена и кремния (рис. 3) наряду с данными количественного анализа, выполненного на рентгеновском микроанализаторе (рис. 4), показали:

– увеличение градиента концентрации молибдена в направлении поверхности покрытия как в случае синтеза покрытий из композиции,

содержащей MoS₂ (см. рис. 4, а), так и из композиции, содержащей MoSe₂ (см. рис. 4, б);

– присутствие заметного градиента концентрации, который характеризует распределение практически всех компонентов системы в слое покрытия, сформированного из композиции, содержащей диселенид молибдена (см. рис. 4).

Сравнивая результаты интегрирования данных количественного анализа концентраций компонентов в покрытиях (линия сканирования подложка – поверхность), синтез которых осуществлялся из композиций, содержащих MoS₂ и MoSe₂ (табл. 3), с исходным составом Nb–Cr–Mo–Si–B, можно отметить:

– высокую концентрацию ниобия (31,6 и 33,7 ат. %);

– значительное, примерно двукратное, снижение концентрации хрома, которая составила для композиций с MoS₂ и MoSe₂ 14,9 и 15,8 ат. %;

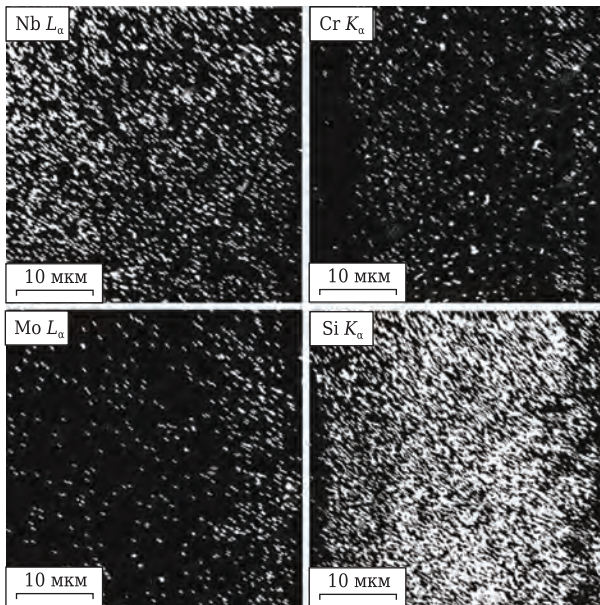


Рис. 3. Карта распределения элементов участка бескислородного покрытия, композиции Nb–Cr–MoS₂–Si–B в рентгеновском излучении ниобия, хрома, молибдена и кремния

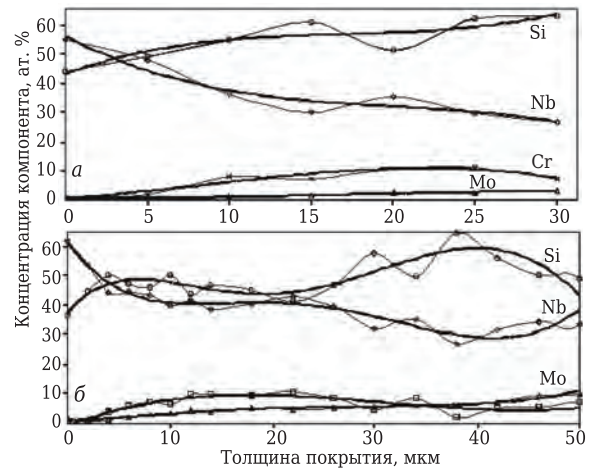


Рис. 4. Распределение компонентов (указаны на кривых) в покрытиях, синтезированных из бескислородных композиций: а — Nb–Cr–MoS₂–Si–B; б — Nb–Cr–MoSe₂–Si–B

Таблица 3. Сравнительные данные по изменению концентрации компонентов в бескислородных покрытиях, модифицированных халькогенидами MoS₂ и MoSe₂

Компонент	Состав композиции	Концентрация компонента, ат. %		Отклонение от исходного состава, ± ат. %
		в исходном составе	в синтезированном покрытии* ²	
Nb	Nb–Cr–Mo–Si–B	4,6	21,6 (14)	+ 17,0
	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	–	36,3 (24)	+ 31,7
	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B* ¹	–	38,3 (46)	+ 33,6
Cr	Nb–Cr–Mo–Si–B	22,1	16,0	–6,1
	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	–	7,2	–14,9
	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B	–	6,3	–15,8
Mo	Nb–Cr–Mo–Si–B	6,8	2,6	–4,2
	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	–	1,7	–5,0
	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B	–	5,2	–1,6
Si	Nb–Cr–Mo–Si–B	66,4	39,6	–26,8
	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	–	54,7	–11,7
	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B	–	50,1	–16,3
B	Nb–Cr–Mo–Si–B	16,6	Количественный анализ не проводился	
	Nb–Cr–MoS ₂ –Si–B	(сверх 100 %)		
	Nb–Cr–MoSe ₂ –Si–B			

*¹ Синтезированные покрытия обладают повышенной жаростойкостью.

*² В скобках указана толщина анализируемого слоя покрытия, мкм.

- близкое к исходному содержание молибдена в покрытии, синтезированном с использованием MoSe_2 (отклонение 1,6 ат. %);

- повышенное в 1,3–1,6 раза содержание кремния по сравнению с покрытием, синтезированным из композиции Nb–Cr–Mo–Si–B.

Сравнительный анализ жаростойкости покрытий, синтезированных в системах, содержащих халькогениды молибдена, с исходным Nb–Cr–Mo–Si–B при работе в воздушной атмосфере при 1400 и 1600 °C (см. табл. 2) показал:

- двукратное (6 ч работы) увеличение жаростойкости при 1600 °C;

- рост жаростойкости покрытий, содержащих халькогениды молибдена, при 1400 °C 170 ч (содержащих MoS_2) и 560 ч (содержащих MoSe_2).

Физико-химические исследования покрытий, синтезированных из композиции Nb–Cr–Mo–Si–B, носили ограниченный характер из-за низкой жаростойкости, которая при 1300 °C составила 4,5 ч.

Таким образом, результаты выполненных исследований по модификации состава композиции системы Nb–Cr–Mo–Si–B отражают положительный характер замены молибденовой составляющей на халькогениды молибдена, которые претерпевают ряд последовательных физико-химических превращений:

- образование в результате диссоциации халькогенидов высокоактивной формы элементарного молибдена, следствием чего является формирование фазового состава с преобладанием соединений, определяющих высокую жаростойкость защитного слоя (см. табл. 2);

- инициирование отщепляемыми халькогенидными составляющими (S, Se) окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в формируемом слое, так и на границе раздела с окружающей средой, вследствие чего образуются газообразные соединения, которые легко удаляются из зоны реакции в условиях пониженного давления.

При сравнении композиций Nb–Cr–X–Si–B, где X — Mo, MoS_2 и MoSe_2 , можно отметить повышение жаростойкости в 3,5 и 12,5 раза (см.

табл. 2) при замене Mo на MoS_2 и MoSe_2 соответственно. Эти композиции за счет разложения халькогенидов и образования в объеме композитов высокоактивного Mo, равномерно распределенного в материале, более эффективны, чем жаростойкая керамика с металлоподобными соединениями, введенными в состав исходного порошковой заготовки до получения плотного монолита [43–45]. Жаростойкость такой керамики в окислительной атмосфере при 1400 и 1500 °C не превышает 15 и 5 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проанализированных и полученных результатов становится очевидным, что характер формирования жаростойких бескислородных покрытий из композиций Nb–Cr–Mo–Si–B и Nb–Cr–Mo–Se–Si–B имеет много общего с процессами, которые сопровождают синтез НРЧ в условиях термического разложения при получении металлов в индивидуальном состоянии или в виде составных частей нанокompозитов.

Возможность использования в качестве прекурсоров бескислородных соединений тугоплавких и других металлов расширяет область применения элементов синтеза высокодисперсных материалов.

В состав поликомпонентных дисперсных композиций, на основе которых формируются бескислородные жаростойкие покрытия, могут вводиться халькогениды или другие бескислородные соединения металлов IV–VIa групп Периодической системы элементов и аналогичные соединения некоторых металлов, которые играют роль легирующих добавок.

Экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность влияния модификации бескислородных композиций системы Nb–Cr–Mo–Si–B халькогенидными соединениями молибдена на процессы, характерные для основных этапов как низкотемпературной, так и высокотемпературной стадии синтеза жаростойких покрытий.

Библиографический список

1. Калинин, В. Т. Получение нанокристаллических композиций управляемым плазмохимическим синтезом / В. Т. Калинин, А. С. Дудников, А. Я. Качан [и др.] // Вестник двигателестроения. — 2007. — № 1. — С. 134–137.
2. Каблов, Е. Н. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян, А. Н. Луценко // Вопросы материаловедения. — 2008. — № 2. — С. 175–186.
3. Гецов, Л. Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин / Л. Б. Гецов. — Рыбинск : Издательский дом, 2010. — 591 с.

4. Каблов, Е. Н. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Рос. хим. журн. — 2010. — Т. 54, № 1. — С. 20–24.
5. Утяшев, Ф. З. Научные основы высокоэффективной технологии раскатки осесимметричных деталей ротора газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов / Ф. З. Утяшев, И. А. Бурлаков, В. А. Гейкин [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. — 2013. — № 5. — С. 96–105.
6. Вараксин, А. В. Влияние параметров электрохимического процесса на гранулометрический состав и морфологию титановых порошков / А. В. Вараксин,

- В. А. Костылев, В. Л. Лисин [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 37, № 1. — С. 62–67.
7. **Вараксин, А. В.** Получение наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов и их карбидов электрохимическим способом / А. В. Вараксин, В. А. Костылев, В. Л. Лисин [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 37, № 1. — С. 76–83.
8. **Лисин, В. Л.** Технология получения наноразмерных и ультрадисперсных металлических порошков различного назначения электрохимическим способом / В. Л. Лисин, В. А. Костылев, Л. И. Леонтьев [и др.] // Физическая химия и технология в металлургии : сб. тр., посвященный 60-летию ИМЕТ УрО РАН. — Челябинск : Южно-Уральское кн. изд-во, 2015. — С. 218–226.
9. **Андреевский, Р. А.** Наноструктурные материалы : уч. пособие для студентов высших уч. заведений / Р. А. Андреевский, А. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.
10. **Андреевский, Р. А.** Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р. А. Андреевский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 327 с.
11. **Андреевский, Р. А.** Наноматериалы для экстремальных условий / Р. А. Андреевский // Химия и жизнь. — 2013. — № 6. — С. 2–5.
12. **Андреевский, Р. А.** Наноматериалы металлического типа в экстремальных условиях ; уч. пособие / Р. А. Андреевский. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 102 с.
13. **Малыгин, Г. А.** Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов / Г. А. Малыгин // Успехи физ. наук. — 2011. — Т. 181, № 11. — С. 1129–1156.
14. **Зуев, Л. Б.** Физические основы прочности материалов / Л. Б. Зуев, В. И. Данилов. — М. : Интеллект, 2013. — 373 с.
15. **Юров, В. М.** Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур / В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2013. — № 5. — С. 408–412.
16. **Помогайло, А. Д.** Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М. : Химия, 2000. — 672 с.
17. **Волков, В. В.** Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода / В. В. Волков, Т. А. Кравченко, В. И. Ролдугин // Успехи химии. — 2013. — Т. 82, № 5. — С. 465–482.
18. **Лоскутов, А. И.** Влияние компонентов дисперсионной среды на структуру и свойства металл-полимерных композиций на основе наночастиц серебра и золота / А. И. Лоскутов, О. Я. Урюпина, В. В. Высоцкий [и др.] // Нанотехника. — 2010. — № 21. — С. 39–44.
19. **Лопатько, К. Г.** Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул / К. Г. Лопатько, В. В. Олишевский, А. И. Маринин [и др.] // Электрон. обработка материалов. — 2013. — № 6. — С. 80–85.
20. **Стеблевская, Н. И.** Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов / Н. И. Стеблевская, М. А. Медков // Рос. нанотехнологии. — 2010. — Т. 5, № 1/2. — С. 83–88.
21. **Багамадова, А. М.** Получение нанопорошка оксида цинка методом самопроизвольного взрывного пиролиза цитратных комплексов / А. М. Багамадова, В. В. Мамедов, А. Ш. Асваров [и др.] // ЖТФ. — 2012. — Т. 82, № 4. — С. 156–158.
22. **Шекунова, В. М.** Каталитический пиролиз легких углеводородов в присутствии ультрадисперсных частиц, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников / В. М. Шекунова, Ю. Т. Сияпкин, И. И. Диденкулова [и др.] // Нефтехимия. — 2013. — Т. 53, № 2. — С. 107–111.
23. **Гусев, А. И.** Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — М. : Физматлит, 2000. — 224 с.
24. **Зимин, С. П.** Наноструктурированные халькогениды свинца / С. П. Зимин, Е. С. Горлачев. — Ярославль : Изд-во Ярославского гос. ун-та им. П. Г. Демидова, 2011. — 232 с.
25. **Мараева, Е. В.** Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца / Е. В. Мараева // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. — 2014. — Т. 14, № 3. — С. 47–50.
26. **Федоров, В. Е.** Диспергирование слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама и получение тонких пленок из их коллоидных дисперсий / В. Е. Федоров, Ю. В. Миронов, С. Б. Артемкина [и др.] // Вестн. нац. техн. ун-та. Химия, химическая технология и экология. — 2013. — № 57. — С. 168–175.
27. **Чернозатонский, Л. А.** Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение / Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх // Успехи физ. наук. — 2018. — Т. 188, № 1. — С. 3–30.
28. **Kandemir, A.** Thermal transport properties of MoS₂ and MoSe₂ monolayers / A. Kandemir, H. Yapicioglu, A. Kinaci [et al.] // Nanotechnology. — 2016. — Vol. 27, № 5. — P. 055703–055709.
29. **Хашковский, С. В.** Высокотемпературный синтез жаростойких боросилицидных покрытий из композиций, содержащих халькогениды молибдена / С. В. Хашковский // Температуроустойчивые функциональные покрытия : сб. тр. XIX Всерос. совещания. Т. 2 ; под ред. акад. В. Я. Шевченко. — СПб. : Янус, 2003. — С. 138–141.
30. **Бабак, В. П.** Закономерности трения и износа в вакууме детонационных покрытий Cr–Si–B, содержащих дисульфид молибдена / В. П. Бабак, В. В. Щепетов, С. Д. Недайборщ // Вестн. нац. техн. ун-та. Сер.: Механико-техн. системы и комплексы. — 2016. — № 17. — С. 24–29.
31. **Борисов, Г. С.** Основные процессы и аппараты химической технологии / Г. С. Борисов, Ю. И. Дытнерский. — М. : Альянс, 2010. — 496 с.
32. **Ткаченко, Л. А.** Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Неорг. материалы. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 261–271.
33. **Chiappe, D.** Two-dimensional Si nanosheets with local hexagonal structure on a MoS₂ surface / D. Chiappe,

E. Scalise, E. Cinquanta [et al.] // Adv. Mater. — 2014. — Vol. 26, № 13. — P. 2096–2101.

34. **Федорова, Е. А.** Состав и морфология химически осажденных пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ / Е. А. Федорова, Л. Н. Маскаева, С. С. Туленин [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2012. — Т. 14, № 4. — С. 489–495.

35. **Туленин, С. С.** Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 14. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок CuGaSe_2 , полученных гидрохимическим осаждением / С. С. Туленин, В. Ф. Марков, Е. А. Федорова [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2012. — Т. 30, № 4. — С. 105–112.

36. **Kong, D.** Synthesis of MoS_2 and MoSe_2 films with vertically aligned layers / D. Kong, H. Wang, J. J. Cha [et al.] // Nano Lett. — 2013. — Vol. 13, № 3. — P. 1341–1347.

37. **Туленин, С. С.** Гидрохимическое осаждение пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур на их основе : дис. ... канд. хим. наук / Туленин С. С. — Екатеринбург, 2015. — 197 с.

38. **Титов, Д. Д.** Новые композиционные материалы на основе дисилицида молибдена / Д. Д. Титов, Ю. Ф. Каргин, Н. А. Попова [и др.] // Перспект. материалы. — 2011. — № 11. — С. 493–500.

39. **Titov, D. D.** Sintering activation energy $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramic / D. D. Titov, A. S. Lysenkov, Y. F. Kargin [et al.] // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing. — 2018. — Vol. 347, № 1. — P. 012024.

40. **Ефименко, Л. П.** Жаростойкость композитов системы $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2\text{-CrB}_2$ при температурах 900–1400 °С / Л. П. Ефименко, М. В. Сазонова, К. Э. Пугачев [и др.] // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 2. — С. 308–325.

41. **Столин, А. М.** Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях высокотемпературного деформирования / А. М. Столин, П. М. Бажин, М. В. Михеев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 56–61.

42. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.

Перевислов, С. Н. Влияние добавки Si на микроструктуру и механические свойства B_4C , полученного горячим прессованием / С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, С. В. Вухман // Неорг. материалы. — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 369–374.

43. **Rumyantsev, I. A.** Lightweight composite cermets obtained by titanium-plating / I. A. Rumyantsev, S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 53, № 7. — P. 405–409.

Румянцев, И. А. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 54–57.

44. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36.

Перевислов, С. Н. Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37.

45. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183.

Перевислов, С. Н. Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 96–100. ■

Получено 26.07.19
© [С. В. Хашковский],
С. Н. Перевислов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция и выставка «Нанотех Ближний Восток»



24–26 февраля 2020 г. | Дубай, ОАЭ

www.nanotechme.com

В. А. Хорев^{1,2} (✉), к. т. н. **В. И. Румянцев¹**, **Г. А. Пономаренко¹**,
к. т. н. **А. С. Осмаков¹**, к. т. н. **В. Н. Фищев²**

¹ ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.3:546.26]:532.526.75

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Узлы трения современных силовых турбоагрегатов требуют применения специальных материалов, обладающих стабильным и низким коэффициентом трения в экстремальных условиях. Наиболее успешно в настоящее время для этих целей применяются антифрикционные углеграфитовые материалы, в частности изотропный пиролитический углерод. Установлено, что изотропный пиролитический углерод имеет более низкие коэффициент трения и скорость изнашивания, чем антифрикционный графит АТГ-С. На основе анализа микроструктуры и фрактограмм следов износа высказано предположение, что разница в трибологическом поведении материалов вызвана различными механизмами разрушения материалов. Показано также, что изотропный пиролитический углерод имеет тенденцию к снижению скорости изнашивания и коэффициента трения с увеличением плотности.

Ключевые слова: изотропный пиролитический углерод (ИПУ), антифрикционный графит, трибологические испытания, коэффициент трения, скорость изнашивания.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность узлов трения силовых турбоагрегатов определяется их ресурсными характеристиками, экономичностью, технологичностью и функциональными возможностями. При этом обычно высокий уровень нагруженности узлов трения (pV-фактор) задается высокой линейной скоростью вращения ротора агрегата [1].

Среди требований к материалам, работающим в экстремальных высокоскоростных режимах трения, можно выделить низкий и стабильный коэффициент трения и повышенную износостойкость [2]. Согласно ГОСТ 27674–88 изнашивание — процесс отделения материала с поверхности твердого тела и (или) увеличения его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела. Различают скорость и интенсивность изнашивания — отношение величины износа (массы, длины, объема и т. д.) соответственно к времени или к пути, на котором этот износ возник [3].

Предложено множество полуэмпирических моделей изнашивания материалов [4], однако

они не учитывают скорость взаимодействия исследуемого образца с контртелом, оперируя только длиной пути трения. Такой подход не позволяет корректно оценить процессы, происходящие при высокоскоростном трении, и их последствия. В последнем случае на работу узла трения существенно влияют температура в пятне контакта, вибрация системы, разница температур окружающей среды и испытываемых материалов и т. д., что не всегда существенно при малых скоростях. Поэтому для лучшего понимания процессов, происходящих в узле трения при его работе, необходимо проводить модельные испытания, приближенные к условиям эксплуатации.

Нередко работоспособность узлов трения в режиме сухого трения обеспечивают уплотнения из антифрикционных углеродных материалов (АУМ). Их применение обусловлено невозможностью схватывания графита со сталью и низким значением модуля упругости АУМ, что исключает задиры поверхности стальных контртел [5]. Для успешной эксплуатации антифрикционных материалов при высоких скоростях вращения трущихся поверхностей необходимо соблюдение ряда условий: минимальные размерные характеристики на разных уровнях структурной иерархии (мелкозернистая микроструктура и минимальный размер «кристаллитов»); высокая плотность; повышенное сопротивление окисляемости; минимальная га-



В. А. Хорев
E-mail: HorevVA@virial.ru

зопроницаемость. Для обеспечения газонепроницаемости узлов трения их изготавливают из пропитанных графитовых заготовок. Например, антифрикционный графит марки АТГ-С пропитывают водным раствором калиймарганцевого ультрафосфата состава $K_2O \cdot 2MnO \cdot 6P_2O_5$ [2].

В наибольшей степени вышеуказанным требованиям отвечает изотропный пиролитический углерод (ИПУ) — класс турбостратных однофазных материалов, получаемых методом химического газофазного осаждения (ХГО) при высокотемпературном термическом разложении углеродсодержащих газов. ИПУ — высокотемпературный, газонепроницаемый, коррозионно-стойкий конструкционный материал, прочностные характеристики которого монотонно улучшаются по мере повышения температуры испытания до 2500 °С [6].

Специфика микроструктуры консолидированного ИПУ заключается в ее квазиизотропности, обусловленной объемными реакциями в газовой фазе, протекающими в ходе реализации процесса ХГО. Из рис. 1, а видно, что структура ИПУ состоит из множества сфероидальных образований размерами 1–3 мкм, выполняющих роль зерна. Каждое из таких зерен (рис. 1, б) образовано закрученными гофрированными углеродными нанослоями, фрагменты которых можно рассматривать как кристаллиты [6]. Морфология углеродных нанослоев в сочетании с большим количеством углеродных глобул обеспечивает достаточно высокую вероятность появления любой пространственной ориентации элементарных фрагментов нанослоев, что обуславливает изотропность микроструктуры ИПУ.

Трибологические свойства ИПУ были исследованы во многих работах [6–8]. Однако в

большинстве работ испытания проводили при линейных скоростях 0,04–2,3 м/с, что не соответствует рабочим скоростям роторов современных силовых установок. Максимальная линейная скорость для образцов ИПУ была достигнута в работе [8] и составила 74 м/с, при этом полученный коэффициент трения изменялся от 0,1 до 0,3.

Цель настоящей работы — показать, как особенности микроструктуры, обусловленные механизмом генезиса материала, обеспечивают возможности его применения при режимах высокоскоростного трения в его экстремальном «сухом» варианте.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Из заготовок ИПУ разной плотности и антифрикционного графита АТГ-С выпиливали образцы кубической формы с ребром 10 мм. Образцы предварительно обрабатывали на плоскошлифовальном станке до отклонения от параллельности противоположащих граней не более 0,3 %, затем вручную полировали до шероховатости $Ra = 0,1 \div 0,2$ мкм.

Высокоскоростные трибологические испытания проводили на разработанном и модернизированном на предприятии «Вириал» стенде (рис. 2) по схеме диск – колодка при скорости вращения контртела $V = 126$ м/с и радиальной удельной нагрузке 0,9 МПа. В качестве контртела использовали диск из стали ХВГ (HRC 60) диаметром 100 и толщиной 20 мм.

Коэффициент трения $f_{тр}$ рассчитывали по формуле

$$f_{тр} = \frac{M_{тр}}{NR_{ср}}, \quad (1)$$

где $M_{тр}$ — момент трения, Н·м; N — нагрузка на образец, Н; $R_{ср}$ — средний радиус вращения, м.

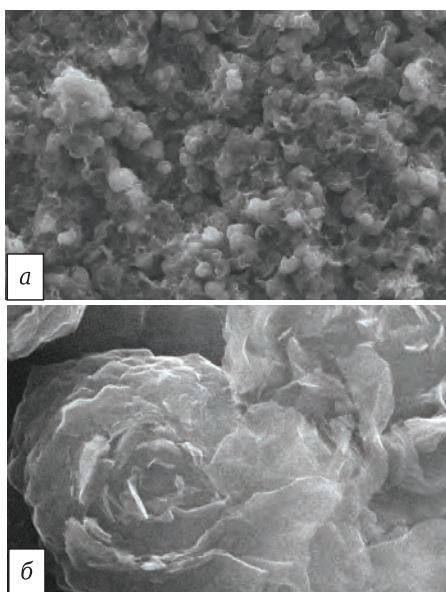


Рис. 1. Фрактограмма ИПУ, $\gamma = 1,94$ г/см³: а — $\times 2000$; б — $\times 40000$. SEM JEOL 7001F [6]

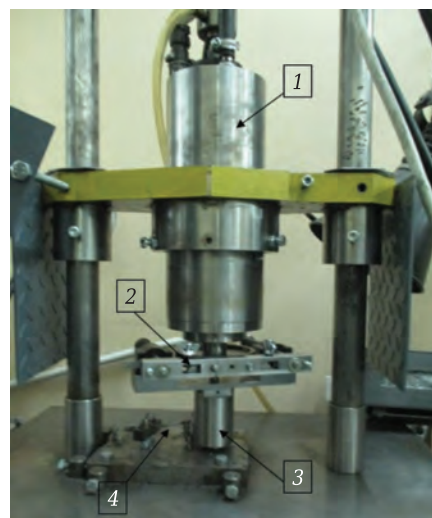


Рис. 2. Общий вид трибометрического стенда: 1 — электрошпиндель; 2 — оснастка для закрепления образца и подачи на него нагрузки; 3 — колонна для передачи вращения на датчик угла поворота; 4 — упругий элемент-ограничитель

Момент трения рассчитывали, определяя угол поворота по калибровочной зависимости вида $y = kx + b$, полученной при пошаговом нагружении узла трения грузами по 0,2 кг.

Скорость изнашивания I , мг/с, оценивали по изменению массы образца в ходе испытания по формуле

$$I = \frac{M_1 - M_2}{\tau}, \quad (2)$$

где M_1 — масса образца до испытания, г; M_2 — масса образца после испытания, г; τ — время, с.

Массу образцов определяли на лабораторных аналитических электронных весах CE224-C класса точности I, плотность образцов — гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 2409–95. Перед замером массы образцы высушивали в течение 2 ч при (125 ± 5) °С. Контроль микроструктуры и фиксацию ее изменений в результате испытаний проводили на оптическом микроскопе Altami в отраженном свете по методу светлого поля. Дорожки трения и участки износа исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN. Все показатели свойств определяли на шести параллельных образцах для каждого исследуемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов трибологических испытаний показал, что коэффициент трения ИПУ в 1,5 раза ниже, чем у АТГ-С (рис. 3). ИПУ обладает стабильным значением коэффициента трения во времени, в то время как коэффициент трения АТГ-С стабилизируется только на 3-й минуте работы.

Полученные данные по скорости изнашивания показали, что АТГ-С изнашивается в 7 раз быстрее, чем ИПУ плотностью 2,11 г/см³ (см. таблицу). Выявлено также, что коэффициент трения и скорость изнашивания ИПУ демонстрируют тенденцию к снижению по мере увеличения плотности материала. Сопоставление полученных результатов с данными, приведенными в публикации [8], позволяет сделать вывод, что повышение скорости испытания не приводит к возрастанию коэффициента трения ИПУ. Объяснение этому может быть дано при рассмотрении механизма изнашивания углеграфитовых материалов в процессе высокоскоростного трения.

Шлифы ИПУ исследовали в поляризованном свете для выявления дефектов структуры. Из рис. 4, а видно, что структура ИПУ однородная, плотная и бездефектная. После испытания на поверхности образцов ИПУ образовались следы взаимодействия трущихся поверхностей (рис. 4, б), но выкрашивание отсутствует. Можно сказать, что в процессе испытания существенных изменений в структуре ИПУ не произошло. В структуре АТГ-С (рис. 5, а) видны поры и трещины,

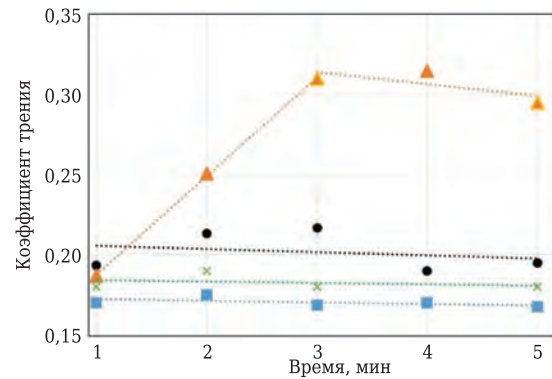


Рис. 3. График зависимости коэффициента трения от времени для различных антифрикционных углеграфитовых материалов при линейной скорости 126 м/с и удельной нагрузке 0,9 МПа: ■ — ПГИ 2,11; × — ПГИ 1,89; ● — ПГИ 1,84; ▲ — АТГ-С

Скорость изнашивания различных АУМ

Номер выборки	Материал	Плотность, г/см ³	Скорость изнашивания, мг/с
1	ИПУ	2,11	0,0031±0,0009
2	ИПУ	1,89	0,0094±0,0023
3	ИПУ	1,84	0,0156±0,0011
4	АТГ-С	1,96	0,0206±0,0027

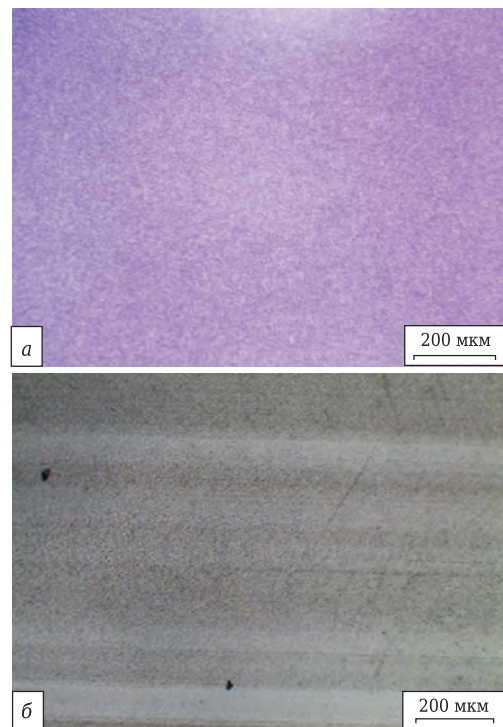


Рис. 4. Микроструктура ИПУ, $\gamma = 2,11$ г/см³: а — до испытания; б — после испытания

включения калиймарганцевого ультрафосфата (более светлые зерна). Из рис. 5, б видно, что после испытания границы зерен графита и включений калиймарганцевого ультрафосфата становятся более размытыми.

Из анализа рис. 6 и 7 следует, что механизм изнашивания поверхности трения ИПУ и АТГ-С

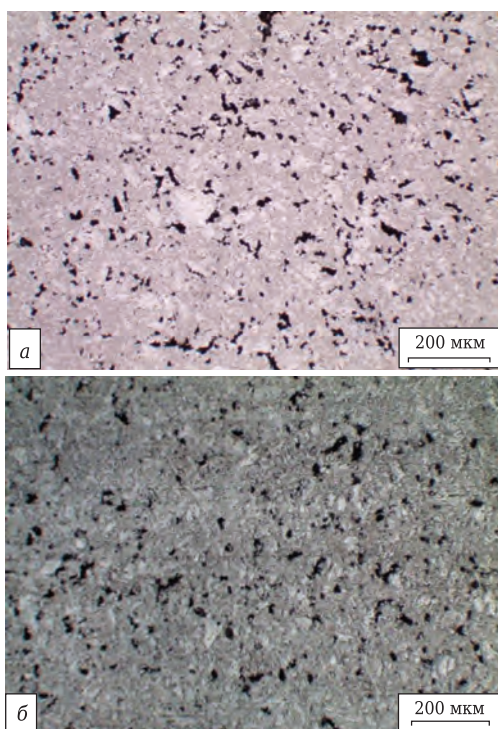


Рис. 5. Микроструктура АТГ-С: а — до испытания; б — после испытания

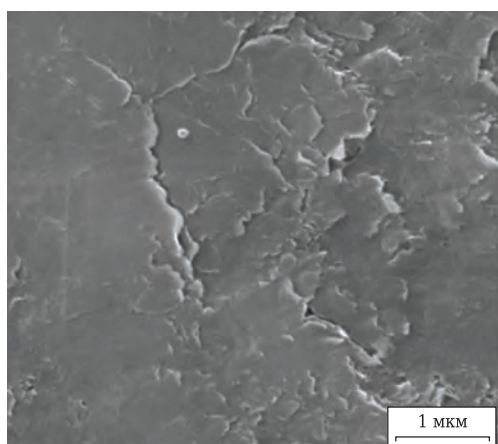


Рис. 6. Фрактограмма дорожки трения ИПУ, $\gamma = 2,11 \text{ г/см}^3$; стрелкой указано направление вращения

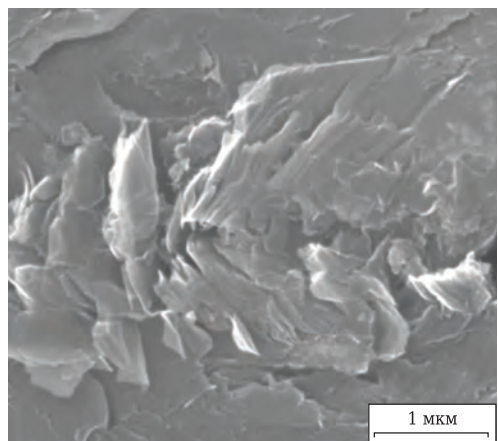


Рис. 7. Фрактограмма дорожки трения антифрикционного графита АТГ-С; стрелкой указано направление вращения

принципиально различается. Благодаря особенностям микроструктуры ИПУ (см. рис. 4, а) в процессе трения нанослой ИПУ отделяются и располагаются параллельно плоскости трения, что облегчает приработку материала (см. рис. 6). Судя по виду поверхности трения изнашивание ИПУ происходит «послойно» по механизму усталостного износа [3]. У антифрикционного графита АТГ-С макрослой разориентированы; имеются слои, расположенные под разными углами к плоскости трения, что затрудняет его приработку. Слои, перпендикулярные плоскости трения, тормозят движение трущихся деталей, «задираются», что приводит к локальному перегреву и неоднородному износу (см. рис. 7). На графитовых слоях наблюдается нарушение сплошности, появившееся предположительно в результате царапания поверхности более твердой частицей, чем графит. Абразивные частицы могут появиться в результате выкрашивания зерен смешанного ультрафосфата. В данном случае имеет место смешанный тип износа: наряду с усталостным механизмом износа действует также абразивный механизм [3].

Общепринято [9], что смазывающие свойства углеграфитовых материалов обусловлены их слоистой структурой, в которой атомы монослоя упакованы плотно и прочно связаны между собой за счет sp^2 -гибридизации, тогда как сами монослои разделены и непрочны связаны между собой за счет ван-дер-ваальсовых сил. Это позволяет легко разрушать межслоевые связи при сдвиге. Вместе с тем установлено, что углеродные материалы имеют в вакууме или инертной среде высокий коэффициент трения, а в кислороде или в водяных парах довольно низкий [7]. Это означает, что слоистость структуры сама по себе не гарантирует низкого коэффициента трения. Необходимым условием обеспечения антифрикционности углеграфитовых систем является присутствие газов воздуха и/или водяных паров [10]. Исключительно важным является то обстоятельство, что в результате процессов, развивающихся на трущихся поверхностях, в графитовых слоях образуются ненасыщенные активные ковалентные связи, последующее взаимодействие которых с контртелами стимулирует адгезию трущихся поверхностей друг к другу и, как следствие, повышает коэффициент трения. С другой стороны, пассивация этих ненасыщенных связей за счет сорбции газов переводит трибологические процессы в антифрикционную область и обеспечивает низкий коэффициент трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что ИПУ благодаря уникальности организации своей микро- и наноструктуры перспективен для эксплуатации в узлах трения силовых турбоагрегатов при высоких скоростях вращения.

2. Получены данные о скорости изнашивания и коэффициенте трения ИПУ в режиме сухого трения при линейной скорости 126 м/с и удельной нагрузке 0,9 МПа. Скорость изнашивания ИПУ снижается от 0,016 до 0,003 мг/с по мере роста плотности материала от 1,84 до 2,11 г/см³. Коэффициент трения при тех же условиях показывает тенденцию к снижению от 0,21 до 0,16.

3. Показано, что при разрушении в процессе изнашивания фрагменты углеродных нанослоев ИПУ располагаются параллельно поверхности трения, что способствует снижению коэффициента трения.

4. Анализ результатов трибологических испытаний показал, что ИПУ имеет коэффициент трения в 1,5 раза ниже и скорость изнашивания в 7 раз ниже, чем антифрикционный графит АТТ-С.

Авторы выражают благодарность конструкторскому бюро ООО «Вириал» и лично его начальнику С. А. Вашарину и инженеру-конструктору А. А. Давыдову за помощь в процессе модернизации трибостенда.

Библиографический список

1. **Паровай, Е. Ф.** Актуальные проблемы надежности узлов трения газотурбинных двигателей / Е. Ф. Паровай, И. Д. Ибатуллин // Вестник СГАУ. — 2015. — № 2/3. — С. 375–383. DOI: 10.18287/2412-7329-2015-14-3-375-383.
2. **Елисеев, Ю. С.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, С. А. Колесников, Ю. Н. Васильев. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 368 с.
3. **Чичинадзе, А. В.** Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А. В. Чичинадзе, Э. М. Берлинер, Э. Д. Браун [и др.] ; под общ. ред. А. В. Чичинадзе. — М.: Машиностроение, 2003. — 576 с.
4. **Дроздов, Ю. Н.** Обобщенные характеристики для определения ресурса по износу технической керамики / Ю. Н. Дроздов, В. А. Надеин, Т. М. Савинова // Трение и износ. — 2008. — Т. 29, вып. 1. — С. 22–28.
5. **Ткаченко, С. Н.** Поверхностное легирование деталей из углерод-углеродистых композиционных материалов для авиационной промышленности с целью повышения жаростойкости / С. Н. Ткаченко // Вісник двигунобудування. — 2014. — № 1. — С. 147–151.

6. **Румянцев, В. И.** Изотропный пироуглерод как наноструктурированный композиционный материал / В. И. Румянцев, А. С. Осмаков, А. Е. Кравчик, Н. М. Радциг // Электронный научно-технический журнал «Новости материаловедения». — 2013. — № 1. — С. 2.
7. **Xiao, J.** Anisotropic friction behavior of highly oriented pyrolytic graphite / J. Xiao // Carbon. — 2013. — № 65. — P. 53–62. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.101.
8. **Нешпор, В. С.** Структура и физические свойства разновидностей пирографита // Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов / В. С. Нешпор. — Л.: ГИПХ, 1976. — С. 32–63.
9. **Антипов, Ю. В.** Машиностроение. Т. II-4. Энциклопедия. Неметаллические материалы / Ю. В. Антипов, П. Г. Бабаевский, Ф. Я. Бородай [и др.] ; под ред. А. А. Кулькова. — М.: Машиностроение, 2005. — С. 219–230.
10. **Семенов, А. П.** Высокотемпературные твердые смазочные вещества / А. П. Семенов // Трение и износ. — 2007. — Т. 28, вып. 5. — С. 525–538. ■

Получено 04.10.19

© В. А. Хорев, В. И. Румянцев, Г. А. Пономаренко, А. С. Осмаков, В. Н. Фиццев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

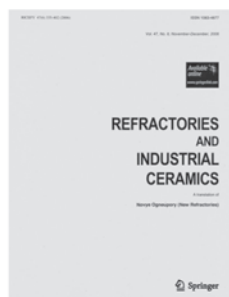
ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>



Редакция

ABSTRACTS

UDC 621.746.047.001.57

The effect of the design of the metal receiver slab continuous casting machine on the movement of metal in the intermediate ladle when the metal stream deviates from the desired position.

Part III. Research results

Sukharev S. V., Zabolotsky A. V., Kotrovsky P. V., Turchin M. Yu. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 5–8.

The article is devoted to assessing the influence of the design of a metal receiver in an intermediate ladle of large capacity slab continuous casting machines on reducing turbulence in flows when the metal stream deviates from the required position during casting. The results of computer simulation of industrial variants of displacing a stream of metal from a steel pouring ladle to an intermediate ladle from the target input point are presented. The distribution of metal flows in the tundish is compared with different designs of metal receivers. Recommendations are given for reducing flow turbulence for the cases considered. Ill. 5. Ref. 3.

Key words: CCM, tundish, metal receiver, non-metallic inclusions (HB), turbulence, protective tube, displacement of the metal stream.

UDC 666.762.81:621.3.035.56]:621.357.1

Carbon lining cathode materials for production aluminum by electrolysis — issues of improving properties

Yurkov A. L., Malakho A. P., Avdeev V. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 9–13.

The information on improving carbon cathode lining materials for production aluminum by electrolysis and the issues of materials science and technology of carbon cathode materials are given. Ill. 6. Ref. 19.

Key words: carbon cathode lining materials, aluminum production by electrolysis, electrolyzer.

UDC 666.76:[669.18.046.518:621.746.328-33

Selection of a refractory for a funnel of a dispenser glass during continuous casting of steel

Timofeeva A. S., Bazarova M. S., Morozova N. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 14–16.

A review of the literature on the operation of the tundish and the possibility of continuous casting of steel is an «open start» is presented. The composition of castable based on experimental studies for the starting funnel of the dispenser glass was selected. Ill. 4. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: refractory castable, funnel of a dispenser glass, lining, tundish.

UDC 69.059.168.2:[66.046.8:548.5

The solution to the problem of cleaning autoclaves for growing synthetic quartz

Davydov S. Ya., Apakshiev R. A., Mikhailsin A. A., Mikhailsina O. V., Kataev A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 17–19.

The experimental work to destroy a sample of a by-product of the autoclave production of artificial quartz crystals in an experimental sandblasting plant was carried out. The scheme and installation parameters are indicated. Ill. 3.

Ref. 4. Tab. 1.

Key words: synthetic quartz, autoclave by-product (PPAP), abrasive powder, sandblasting, nozzle ejector.

UDC 533.6.013.1

On the influence of hypersonic flow at the speed of a reflow heat-proof surface in terms of destruction

Sidnyaev N. I., Belkina E. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 20–27.

The results on the distribution of heat flows coming to the refractory plate of a hypersonic aircraft moving at different distances from the Earth's surface with cosmic velocities are obtained. The results of studies related to the study of phase transitions in the wall boundary layer occurring during the flow of hypersonic flow ablating surface are presented. The influence of the catalytic wall on the heat flow is considered. The main attention is paid to the analysis of the surface entrainment of high-speed aircraft, based on a detailed account of the mechanism of heterogeneous catalytic reactions in the conditions of surface mass transfer. The temperature distribution over the thickness of the boundary layer at the critical point of a blunted body with a refractory coating for a particular section of the flight path is given. Mass entrainment from the surface of crystalline refractory bodies is determined. Ill. 7. Ref. 16.

Key words: hypersonic flow, reflow, mass entrainment, heat-protective surface, refractory tiles.

UDC 666.974.2:666.76

Cement-free refractory castable. Part 3. Highly dispersed types of silica as effective components of castable

Pivinsky Yu. E. // *New Refractories*. — 2020. — No 1. — P. 28–38.

The matrix systems of many types of cement-free refractory castable (CFRC) are characterized by a certain content of highly dispersed components of silica composition — silica sols, SiO₂ nanoparticles (in HCBS of different compositions), as well as dispersed silica («microsilicon» — MS). The degree of their dispersion and hydration (lyophilicity), determined by their specific surface, is considered. It was shown that the dispersion medium of HCBS containing SiO₂ is a relatively concentrated silica sol. According to their hydrophilic and colloidal chemical characteristics, SiO₂ nanoparticles in HCBS with comparable dispersion are similar to ordinary silicasols. The advantage of SiO₂ nanoparticles in HCBS compared with silicasols is that they are characterized by polydispersity (from 5–10 to 100 nm) and a purer chemical composition. Silica sols, as a rule, contain 0,2–0,4 % Na₂O. Compared to CFRC on a silica binder, the advantage of using HCBS as a matrix system of ceramic concrete is that it contains all components in an optimal ratio — not only binders in the form of nanoparticles and a micro-filler (as an analogue of MS) in the form of particles 0,1–2,0 μm, but also polydisperse particles (1–100 μm) of corundum or high alumina composition. Ill. 7. Ref. 44.

Key words: cement-free refractory castable (CFRC), matrix system, HCBS, silica, ceramic castable, bound water, nanoparticles, microsilicon (MS), quartz glass.

UDC 666.3-127.7

High-density micro- and nanogranular ceramics. Transition of open pores to closed ones. Part 3. Sintering of workpieces without external pressure

Belyakov A. V. // New Refractories. — 2020. — No 1. — P. 39–50.

An explanation of the processes occurring in obtaining high-density micro- and nanogranular ceramics without the use of external pressure on the basis of data accumulated in the literature is proposed. It is known that pore growth begins after the beginning of the transition of open pores to closed ones, which begins at about 30 % open porosity. It is necessary to maintain open pores to the maximum possible total density of sintered ceramics. The article describes different methods of sintering ceramics, allowing to obtain high-density non-porous ceramics. Ill. 6. Ref. 74. Tab. 1.

Key words: fine-grained ceramics, transition of open pores to closed, local seals, nonequilibrium phase transition (NFP), sintering with a controlled rate of shrinkage (SCRS), two-stage sintering (2SS).

UDC 666.762.2.017:620.186]:662.741.041

Structural-phase changes of dinas in calcining furnaces of coke production

Logvinkov C. M., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Shumeyko V. N., Borisenko O. N. // New Refractories. — 2020. — No 1. — P. 51–56.

The article presents the results of research in the field of changes determining of the phase composition and structure of dinas refractories in operating conditions during coal coking. The reasons for the observed changes are differences in temperatures and rates of cooling / heating of dinas at cyclic loading / unloading the coked material, as well as the conditions of refractory contact with the operating environment, the degree and nature of mechanical loads in different masonry zones of coke ovens. As a result of the studies, regularities and features of the macro- and microstructure organization in combination with the forming phase composition of dinas refractory in various zones of the coke oven masonry are noted. It has been determined that critical changes for the integrity of the dinas products material relative to microstructure and phase composition have been not revealed given fact confirms the further operational suitability of such products under the testing conditions of experimental production. Ill. 1. Ref. 10. Tab. 1.

Key words: coke oven, lining, dinas refractories, serviceability.

UDC 621.762.5-127

Obtaining porous titanium carbosilicide and its heat resistance

Smetkin A. A., Gilev V. G., Kachenjuk M. N., Vokhmyanin D. S. // New Refractories. — 2020. — No 1. — P. 57–62.

The results of studies on the production of titanium carbosilicide with porosities of 20, 40, and 60 % are presented. Experimental samples were obtained using

a pore former in the form of NaCl crystals. Sintering of porous samples at temperatures up to 1300 °C was characterized using thermomechanical analysis. The pore structure was studied at the macro- and micro-scale levels using the method of optical microscopy. The nature of the oxidation of the studied samples was revealed by the change in their mass from the duration of the tests and the depth of corrosion in air at 1100 °C. It was found that during high-temperature oxidation, predominantly titanium oxide is formed in the form of rutile using X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. Ill. 6. Ref. 27. Tab. 2.

Key words: titanium carbosilicide, blowing agent, sintering, pore structure, heat resistance, high temperature oxidation, titanium oxide.

UDC 629.7.023.224:66.091.3

Synthesis of heat-resistant oxygen-free coatings in the Nb–Cr–Mo–Si–B system from compositions modified with chalcogenide compounds of refractory metals of groups IV–VIa

Khashkovsky S. V., Perevislov S. N. // New Refractories. — 2020. — No 1. — P. 63–70.

The results of studies on the modification of the composition of compositions in the Nb–Cr–Mo–Si–B system with molybdenum chalcogenides are presented. The positive effect of using MoS₂ and MoSe₂ as an integral part of multicomponent oxygen-free compositions associated with the formation of a highly active form of elemental molybdenum as a result of their dissociation, which determines the high heat resistance of the coating formed on their basis, is shown. Ill. 4. Ref. 45. Tab. 3.

Key words: heat-resistant oxygen-free coatings, chalcogenide compounds, nanosized particles (NSP).

UDC 666.3:546.26]:532.526.75

Tribological properties of pyrolytic carbon in high-speed tests

Khorev V. A., Rumyantsev V. I., Ponomarenko G. A., Osmakov A. S., Fischev V. N. // New Refractories. — 2020. — No 1. — P. 71–75.

The friction units of modern power turbines require the use of special materials with a stable and low coefficient of friction in extreme conditions. The most successfully used for these purposes are antifriction carbon-graphite materials, in particular isotropic pyrolytic carbon. It is established that isotropic pyrolytic carbon has a lower friction coefficient and wear rate than ATG-S antifriction graphite. Based on the analysis of the microstructure and fractograms of wear traces, it was suggested that the difference in the tribological behavior of materials is caused by various mechanisms of material destruction. It is also shown that isotropic pyrolytic carbon tends to decrease the wear rate and friction coefficient with increasing density. Ill. 7. Ref. 10. Tab. 1.

Key words: isotropic pyrolytic carbon (IPC), antifriction graphite, tribological tests, friction coefficient, wear rate.