



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

2

ФЕВРАЛЬ 2020

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@isis.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 17.02.20. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Жакипбаев Б. Е., Колесников А. С., Кенжибаева Г. С., Ботабаев Н. Е., Кутжанова А. Н., Изтлеуов Г. М., Аширбаев Х. А., Ахметова Э. К., Колесникова О. Г. Исследования аморфно-кремнеземистых горных пород Республики Казахстан в качестве минерального сырья в формировании пористой структуры теплоизоляционного пеностекла.....5

Zhakupbaev B. E., Kolesnikov A. S., Kenzhibaeva G. S., Botabaev N. E., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Ashirbaev H. A., Akhmetova E. K., Kolesnikova O. G. Studies of amorphous-siliceous rocks of the Republic of Kazakhstan as mineral raw materials in the formation of the porous structure of heat-insulating foam glass.....5

ТЕПЛОТЕХНИКА

HEAT ENGINEERING

Нижегородов А. И. Моделирование переноса лучистой энергии на сыпучую среду в электропечах с верхним положением излучающих элементов.....10

Nizhegorodov A. I. Modeling the transfer of radiant energy to a bulk medium in electric furnaces with the upper position of the radiating elements.....10

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

*Поздравляем юбиляра**Congratulations*

Олегу Юрьевичу Шешукову — 60 лет.....16

The 60th birthday of **Oleg Yur'evich Sheshukov**.....16

Хмелёв А. В. Разработка оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и добавки разного порошка металла.....17

Hmelov A. V. Development of oxide-free oxide materials under conditions of plasma-spark sintering of a mixture of oxide-free components and the addition of various metal powders.....17

Кириллова Н. К., Шакурова Н. В., Дороганов В. А., Морева И. Ю. Карбидкремниевые композиты на нитридной связке на основе искусственных керамических вяжущих...26

Kirillova N. K., Shakurova N. V., Doroganov V. A., Moreva I. Yu. Nitride bonded silicon carbide composites based on artificial ceramic binders.....26

Сатбаев Б. Н., Нурумгалиев А. Х., Шишкин Ю. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев А. Б. Высокотемпературные и износостойкие материалы с повышенными эксплуатационными свойствами.....30

Satbaev B. N., Nurumgaliev A. Kh., Shishkin Yu. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. High temperature and wear resistant materials with enhanced performance properties.....30

Бабкин М. Ю., Боровик С. И., Солдатов А. И. Зависимость упругости обожженной холодноабитивной подовой массы от степени ее уплотнения.....35

Babkin M. Y., Borovik S. I., Soldatov A. I. The dependence of the annealed cold-packed hearth mass elasticity from the degree of its compaction.....35

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 1.....39

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. Changing the structure of the surface layer of ceramic products during operation. Part 1.....39

Коцарь Т. В., Данилович Д. П., Орданьян С. С. Стеклокристаллические прекурсоры в системах $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$, где M — Ti, Zr, Cr, как источник получения высокодисперсных смесей тугоплавких карбидов и боридов.....46

Kotsar T. V., Danilovich D. P., Ordanyan S. S. Glass-ceramic precursors in the $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$ systems (M — Ti, Zr, Cr) as a source for producing fine-dispersed mixtures of high-melting carbides and borides.....46

Лучникова Г. Г., Дружинина М. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Кузнецов Д. В., Лысов Д. В., Бурмистров И. Н. Разработка энергоэффективной технологии получения и исследование бесклинкерных минеральных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса.....52

Luchnikova G. G., Druzhinina M. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Kuznetsov D. V., Lysov D. V., Burmistrov I. N. Development of an energy-efficient technology for the production and study of clinker-free mineral binders based on blast furnace granulated slag with the addition of fly ash.....52

Курапова О. Ю., Голубев С. Н., Глухарев А. Г., Конаков В. Г. Взаимосвязь синтеза и структуры керамических прекурсоров системы $TiO_2-CeO_2-ZrO_2$59

Kurapova O. Yu., Golubev S. N., Glukharev A. G., Konakov V. G. Relationship between the synthesis and structure of ceramic precursors of the $TiO_2-CeO_2-ZrO_2$ system.....59

Синицын Д. Ю., Аникин В. Н., Ерёмин С. А., Юдин А. Г., Чупрунов К. О. Жаростойкие покрытия на УУКМ для авиакосмических применений.....65

Sinitsyn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Yudin A. G., Chuprunov K. O. Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications.....65

Abstracts.....75

Abstracts.....75

Доктор PhD **Б. Е. Жакипбаев**, к. т. н. **А. С. Колесников** (✉), к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**,
доктор PhD **Н. Е. Ботабаев**, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**,
к. т. н. **Х. А. Аширбаев**, **Э. К. Ахметова**, **О. Г. Колесникова**

*Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан*

УДК 552.52:666.189.32

ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОСТЕКЛА

Пеностекло известно главным образом как ячеистый теплоизоляционный материал, получаемый спеканием смеси стекольного порошка и газообразователя с последующим отжигом вспененного материала. В настоящей статье исследуется возможность получения теплоизоляционного пеностекла непосредственно из широко доступных аморфно-кремнеземистых природных опок, исключив из схемы традиционной технологии экономически невыгодные и энергоемкие процессы варки и грануляции специальной многокомпонентной стекломассы.

Ключевые слова: аморфно-кремнеземистое сырье, опоки, силикатно-натриевая смесь, теплоизоляционное пеностекло.

Аморфно-кремнеземистые осадочно-биохимические горные породы на территории Казахстана представлены опоками, опоковидными песчаниками и глинами, диатомитами, трепелами и спонголитами. Минерально-химическая особенность этих пород заключается в том, что они состоят из уплотненных в различной степени кремнистых остатков диатомей, радиолярий и игл губок, сложенных кремнеземом [1–8]. Геолого-промышленные типы месторождений этих полезных ископаемых представляют собой выдержанные по простиранию пластовые залежи мощностью от долей метра до 10 м, а иногда до 20–25 м среди терригенных осадков эоцена-палеоцена палеогенового периода [5–14].

Промышленное значение аморфно-кремнеземистых осадочно-биохимических горных пород обусловлено их высокой гидравлической активностью, малой кажущейся плотностью, высокой пористостью, фильтрационными, сорбционными, каталитическими, звуко- и теплоизоляционными, абразивными

и другими свойствами [5–14]. В промышленно развитых зарубежных странах эти породы используют для фильтрования, чистки и сепарации различных жидкостей, а также в качестве всевозможных наполнителей, в странах СНГ — при производстве цемента [12] в качестве гидравлических активных добавок, а также материалов для очистки масел и нефтепродуктов, в качестве наполнителей бумаги и пластмасс.

В Республике Казахстан аморфно-кремнеземистые осадочно-биохимические горные породы пока не нашли применения; имеются лишь скудные технологические исследования их пригодности в качестве активных минеральных добавок при производстве портландцемента. В этой связи цель настоящей работы — расширение минерально-сырьевой базы и вовлечение альтернативного природного широкодоступного аморфно-кремнеземистого сырья, запасы которых составляют более 1 млрд т, для получения теплоизоляционных пеностекольных строительных материалов [14]. Установлено, что наиболее перспективны для этих целей местные аморфно-кремнеземистые опоки, которые являются достаточно распространенными кремнеземистыми породами в Казахстане; некоторые из разведанных запасов, млн т, приведены ниже [14]:



А. С. Колесников

E-mail: kas164@yandex.ru

Северо-Казахстанская обл.:	
Айсорское.....	43,6
Костанайская обл.:	
Новоильинское.....	26
Качарское.....	96,2
Александровское.....	329
Сергеевское.....	65,5
Тогузакско-Шульгинское.....	33,3
Виктория.....	324
Актюбинская обл.:	
Кудукское.....	3,5
Кокнаринское.....	151,1
Акбулакское.....	108,9
Испай-Булакское.....	81,8
Западно-Казахстанская обл.:	
Шиповское.....	21,6
Кызылординская обл.:	
Тузольское.....	–
Южно-Казахстанская обл.:	
Туркестанское.....	0,17
Туркестанское II.....	0,2
Кынтракское.....	0,5
Дарбазинское.....	0,15
Жаусумкумское.....	0,03
Туркестан-Урангайское.....	8

Содержание кремнезема в аморфно-кремнеземистых осадочно-биохимических горных породах казахстанских месторождений колеблется от 57,7 до 93,5 %, в диатоми-тах от 62,6 до 83,65 %, трепелах от 67,56 до 76,0 %, спонголитах от 91,3 до 93,6 %. Породы Туркестан-Урангайского месторождения Южно-Казахстанской обл. сложены из аморфной мас-сы колломорфного опала, незначительного ко-личества монтмориллонита и примесей зерен кварца, глауконита, лимонита, полевых шпатов, чешуек мусковита, а также редко встречаю-щихся реликтовых остатков радиолярий [5–8, 15]. Исследуемое сырье выбрано в качестве основного компонента силикатно-натриевой смеси для получения теплоизоляционных пен-ностекляных строительных материалов взамен используемого в традиционном энергоемком и экономически невыгодном технологическом процессе варки и грануляции специальной мно-гокомпонентной стекломассы кристаллическо-го кварцевого песка.

По данным рент-геновского энергоди-сперсионного микро-скопического анализа, выполненного в Ис-пытательной регио-нальной лаборатории инженерного профиля «Конструктивные и биохимические мате-риалы» ЮКГУ имени М. О. Ауэзова на низ-ковакуумном растро-вом электронном ми-кроскопе JSM-6490 LV (рис. 1), в исследуемых опоках установлено присутствие глинисто-опалового материа-ла (78 %), вторичного кварца (10 %), алюмо-силиката железа в фор-ме глауконита (5 %), гидроксидов железа (2–3 %), слюды (2 %), полевого шпата, тур-малина, циркона (1 %).

На начальном этапе формирова-ния пеностекла его структура напоми-нает шаровую пену, для которой характерны незначительное насы-щение газами и боль-шая толщина раз-делительных стенок [1–4] (рис. 2). Пено-

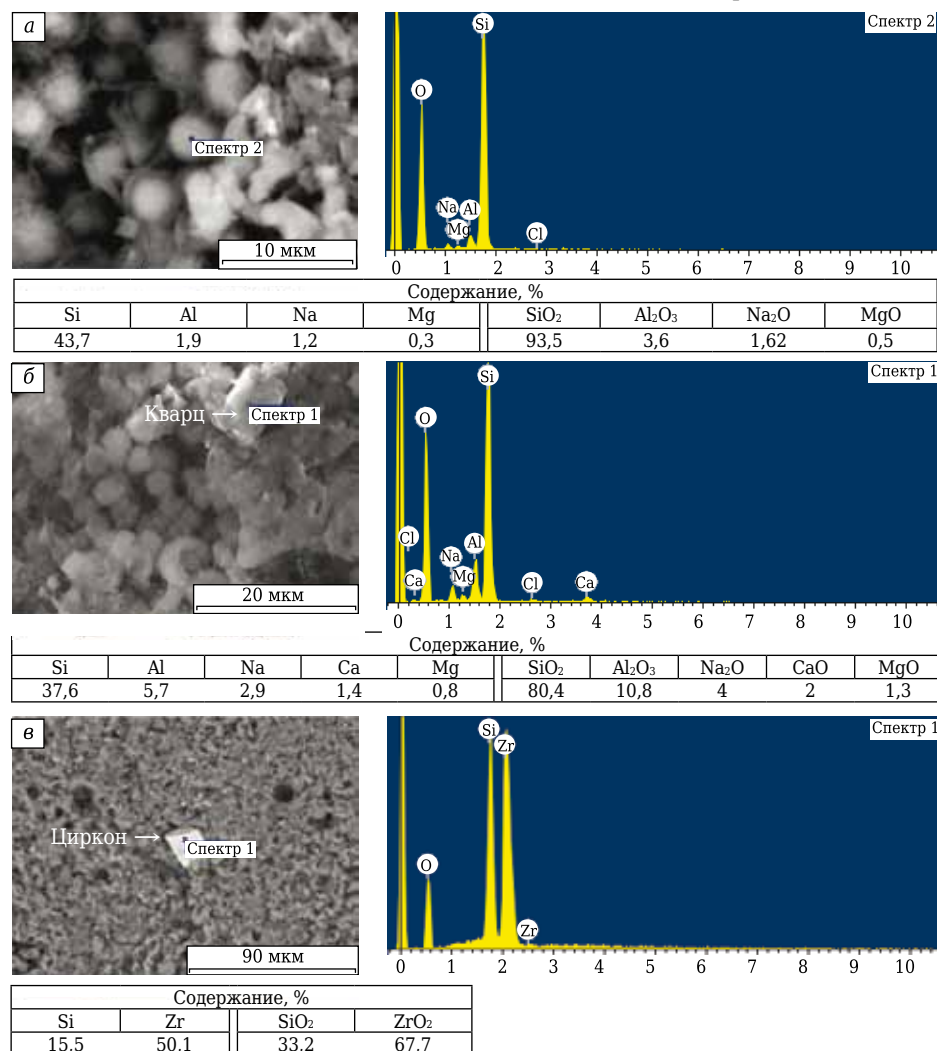


Рис. 1. Микроструктура аморфно-кремнеземистой осадочно-биохимической горной породы Туркестан-Урангайского месторождения: а — частицы аморфного кремнезема; б — вторич-ный кристаллический кварц в аморфном кремнеземе; в — циркон в аморфном кремнеземе

стекло — высокопористый материал (80–95 %), состоящий из воздушных ячеистых замкнутых или сообщающихся пор, разделенных перегородками из стекловидного вещества [9, 11]. В дальнейшем при формировании пеностекла кристаллическая фаза на стадии вспенивания тормозит равномерное развитие ячеек, а на стадии стабилизации повышает структурно-механическую прочность пиропластической пены.

В основе механизма вспенивания пеностекла лежат процессы капсуляции частиц газообразователя и последующий рост образовавшихся микропор, обусловленный химизмом реакций газообразования, фазовыми превращениями, вязкостью и поверхностным натяжением жидкой фазы и давлением газов, замкнутых в ячейках [1–4]. Максимум замкнутых ячеек образуется при вспенивании гомогенных расплавов с оптимальной вязкостью, в которых обеспечивается, с одной стороны, плавное и беспрепятственное пенообразование, с другой — высокая устойчивость сформировавшейся пены за счет ее структурно-механического фактора [1–4].

При быстром нагреве (10–20 °С/мин) смеси в интервале 600–850 °С в результате небольшой однородной массы смеси и возникшего вследствие этого высокого температурного градиента на ее поверхности формируется газонепроницаемая пленка расплава, которая оказывает давление на внутренние слои смеси, а сама испытывает растяжение. При повышении температуры более нагретые поверхностные слои начинают вспениваться, в то время как более холодные внутренние слои продолжают спекаться, т. е. уменьшать свой объем. В результате этого между ними возникают усилия растяжения, которые приводят к частичному или полному разделению массы смеси на два слоя и могут явиться

причиной образования пустот. Их образование объясняется, очевидно, тем, что находящаяся в переходной зоне вязкая стекломасса под действием противоположных по направлению сил растягивается в неправильные нитевидные и перепончатые формы. Выделяющиеся при спекании слоя газы оказывают давление на эти предварительно оформленные пустоты — раздувают их, увеличивают и взаимно соединяют, в результате чего формируются крупные раковины. С повышением температуры, когда ядро спекаемой массы смеси переходит от спекания к вспениванию и газовыделение возрастает, в среднем слое увеличивается размер раковин, а для поверхностных слоев массы смеси характерна неравномерная пористость [1–4, 14–20].

Термическая поризация протекает за счет температуры и положительного роста энтропии во время увеличения объема системы, сопровождающегося возрастанием суммарной поверхности пористой структуры. Твердение исходной однородной смеси на основе опок в условиях нормальной температуры развивается медленно и связано с увеличением вязкотекучего состояния системы и образованием на поверхности газонепроницаемой пленочной структуры расплава, которая тормозит выделение паров воды из объема материала. Длительность потери воды в нормальных условиях силикатной сырьевой смеси во времени увеличивает вязкость за счет внутреннего перехода силикатного образования в полисиликаты с последующим выделением геля кремниевой кислоты, который в условиях дальнейшего испарения влаги переходит в стадию поликонденсации с образованием термодинамически устойчивых полимерных продуктов. Склонность силикатной системы к поликонденсации связана со стремлением ее устойчивого

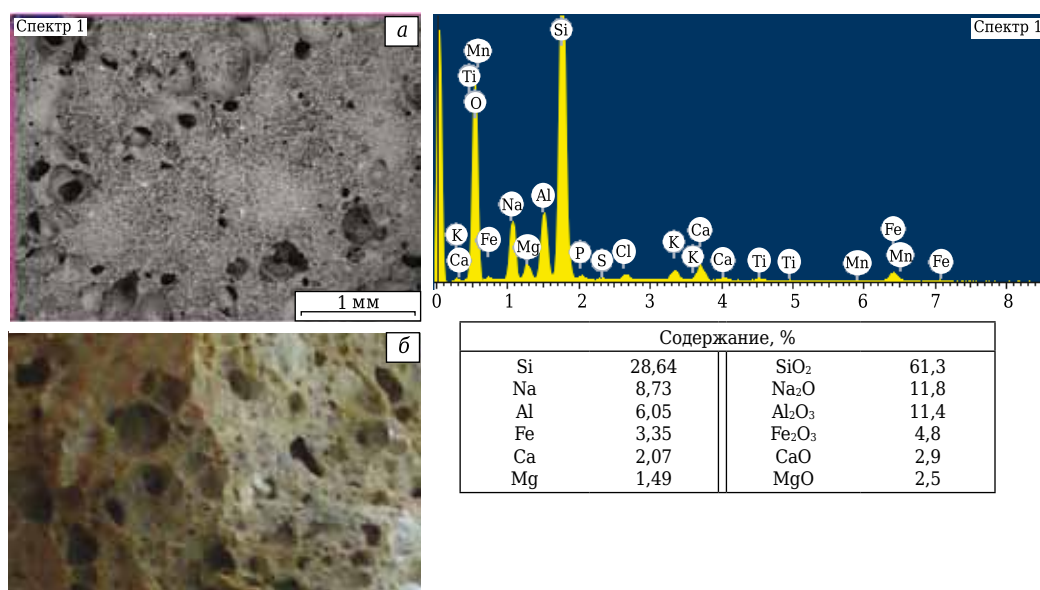


Рис. 2. РЭМ-микрофотография (а) и структура (б) пеностеклянного материала, полученного из исследуемой породы

состояния к минимуму поверхностной энергии, а также с тем, что в ортокремниевой кислоте Si^{4+} может свободно иметь окружение из шести групп OH^- . По мере повышения температуры твердеющей силикатной системы она теряет физически связанную воду, поликонденсация нарастает. Цепочная поликонденсация ортокремниевой кислоты приводит к образованию силоксановой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$.

Содержание избыточного количества щелочи в смеси приводит к образованию силикатов натрия, а ее дефицит в результате увеличения количества ортокремниевой кислоты приводит к образованию силикатной связки, представляющей трехмерный полимер. Если в реакции участвует неорганический полимер, состоящий из шестичленных колец с повторяющейся группой Si_3O_7 , силикатная система формирует объемную структуру. При выделении воды образуется циклическая три-, тетра- и пентакремниевая силикатная система, которая имеет пространственную объемную структуру. При $99,5^\circ\text{C}$ свободная вода исчезает, а при $510,5^\circ\text{C}$ удаляется силанольная вода; активируются поликонденсация кремнекислородных анионов и распад силоксановых связей. При термическом вспучивании смеси порообразователем является в основном силанольная и молекулярная вода, связанная водородными связями с мостиковыми атомами кислорода.

Газообразователем, который входит в структуру силиката и превращается в пар лишь при $250\text{--}300^\circ\text{C}$, является гидратная вода, когда объем образующегося пара больше объема исходной воды в $600\text{--}4000$ раз. При вспучивании пар остается в массе смеси и способствует образованию ячеистой структуры, зарождению и росту газового пузырька, стабилизации размеров и их местоположения. Рост пузырьков и образование пор — сложные процессы, в которых формирование единичной газовой поры происходит не от

одной частицы газообразователя, а от их совокупности за счет объединения мельчайших газовых пузырьков при их росте и формирования межпорового пространства. Эти процессы начинаются и протекают одновременно во всей массе смеси, поэтому они не могут стянуться к одному пузырьку, поскольку расстояние между пузырьками по мере их объединения увеличивается. Пузырек вследствие большой разницы плотности газа и массы смеси стремится всплыть, что приводит к выходу газа из массы смеси и снижению равномерности поровой структуры. Известно, что основными факторами получения высокопористой ячеистой структуры являются постоянство пластично-вязких свойств смеси и устойчивая кинетика паровыделения при ее вспучивании [4, 13, 16, 18–20].

Вышеперечисленные особенности микроструктуры и высокая реакционная способность аморфно-кремнеземистого сырья в процессах силикатообразования послужили основой дальнейших исследований его использования как альтернативного сырья в формировании пористой структуры теплоизоляционных пеностекловых строительных материалов. На основании проведенных исследований аморфно-кремнеземистого сырья установлено, что:

- неравномерность разогрева до температуры вспучивания негативно сказывается на регулярности пор и прочности всей пористой структуры;
- давление паров воды при вспучивании смеси не должно превышать прочности при разрыве пленочных структур, образующихся из смеси в пиропластическом состоянии, иначе вместо однородной структуры с равномерно распределенными замкнутыми порами можно получить крупнопористый материал с пустотами и кавернами;
- возможно применение опок в качестве сырьевого компонента смеси для получения теплоизоляционного пеностекла по технологии, исключаяющей стеклоплавильный процесс.

Библиографический список

1. **Китайгородский, И. И.** Пеностекло / И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян. — М. : Промстройиздат, 1953. — 80 с.
2. **Шилл, Ф.** Пеностекло / Ф. Шилл. — М. : Изд-во лит-ры по строительству, 1965. — 307 с.
3. **Демидович, Б. К.** Пеностекло / Б. К. Демидович. — Минск : Наука и техника, 1975. — 248 с.
4. **Айлер, Р.** Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 1 / Р. Айлер ; пер. с англ. — М. : Мир, 1982. — 416 с.
5. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. I / В. В. Кулинич, В. Г. Сагунов, Б. С. Ушкенов [и др.]. — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 372 с.
6. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. II / В. В. Кулинич, Б. С. Ушкенов, С. Я. Баякунова [и др.]. — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 251 с.

7. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. III / В. В. Кулинич, А. А. Антоненко, А. В. Потеха [и др.]. — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 233 с.
8. **Бишимбаев, В. К.** Минерально-сырьевая и технологическая база Южно-Казахстанского кластера строительных и силикатных материалов : монография / В. К. Бишимбаев, Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева [и др.]. — Алматы, 2009. — 266 с.
9. **Бобров, Ю. Л.** Теплоизоляционные материалы и конструкции : учебник / Ю. Л. Бобров, Е. Г. Овчаренко, Б. М. Шойхет, Е. Ю. Петухова. — М. : Инфра-М, 2003. — 268 с.
10. **Рабухин, А. И.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А. И. Рабухин, В. Г. Савельев. — М. : Инфра-М, 2008. — 303 с.
11. **Шутов, А. И.** Пеностекло : монография / А. И. Шутов, П. А. Воля, В. И. Мосьпан, С. В. Алексеев. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2009. — 109 с.

12. **Худякова, Т. М.** Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и их физико-механических характеристик / Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>.

Khudyakova, T. M. Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physicochemical properties / T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.

13. **Леонович, С. Н.** Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович, Г. Л. Щукин, А. Л. Беланович [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 4. — С. 84–86.

14. **Жакипбаев, Б. Е.** Разработка и создание высокоэффективной технологии пеностекла на основе кремнистых криптористаллических осадочно-химических пород ЮКО: дис. ... доктора PhD: 6D07200. — Шымкент, 2014. — 117 с.

15. **Жакипбаев, Б. Е.** Теоретическая последовательность этапов полимеризации аморфного кремнезема и электронно-микроскопическое изучение опок / Б. Е. Жакипбаев, Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева, Е. А. Кан // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. — 2012. — № 1 (22). — С. 36–38.

16. **Иванов, К. С.** Методы активации шихты при получении пеностеклокерамики / К. С. Иванов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 107–110.

Ivanov, K. S. Charge activation methods during foam glass-ceramic preparation / K. S. Ivanov // *Refract. Ind.*

Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 190–193. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0204-6>.

17. **Ventrella, Andrea.** Characterization of new glass coated foam glass insulating tiles by standard tests / Andrea Ventrella, Federico Smeacetto, Milena Salvo, Monica Ferraris // *J. Mater. Eng. Perform.* — 2012. — Vol. 21, № 11. — P. 2380–2388. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0164-9>.

18. **Shi, Huan.** Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass-ceramics from high-titanium blast furnace slag / Huan Shi, Ke-qin Feng, Hai-bo Wang [et al.] // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* — 2016. — Vol. 23, № 5. — P. 595–600. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1271-7>.

19. **Reben, M.** The influence of TiO₂ and ZrO₂ on microstructure and crystallization behavior of CRT glass / M. Reben, M. Kosmal, M. Ziabka [et al.] // *J. Non Cryst. Solids.* — 2015. — Vol. 425. — P. 2015.

20. **Zhimalov, A. A.** Physical-chemical studies of gaizes as alternative raw materials for the production of foam glass and foam materials / A. A. Zhimalov, O. A. Nikishonkova, Yu. A. Spiridonov, I. D. Kosobudskii, M. A. Vikulova // *Glass and Ceramics.* — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 387–390. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00091-9>. ■

Получено 16.03.19

© Б. Е. Жакипбаев, А. С. Колесников,
Г. С. Кенжибаева, Н. Е. Ботабаев,

А. Н. Кутжанова, Г. М. Изтлеуов, Х. А. Аширбаев,
Э. К. Ахметова, О. Г. Колесникова, 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>

УДК 66.041.3-65:691.034.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ НА СЫПУЧУЮ СРЕДУ В ЭЛЕКТРОПЕЧАХ С ВЕРХНИМ ПОЛОЖЕНИЕМ ИЗЛУЧАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрена новая конструкция подвесных излучающих элементов, которая была разработана для нагревательных систем электрических печей с подвижными подовыми платформами и модульно-спусковых печей. Смоделирован перенос лучистой энергии на поверхности модулей обжига и на поток вспучивающегося вермикулита, получены аналитические зависимости для расчета температур излучающих элементов, огнеупорного основания и теплоизоляционной крышки, а также зерен самого материала. Показана возможность значительного увеличения производительности модульно-спусковых печей за счет того, что в зонах пересыпания модулей обжига скученность вермикулита не будет приводить к перегоранию излучающих элементов, как это наблюдалось в системах из ленточного нихрома.

Ключевые слова: электрическая печь, нагревательная система, излучающие элементы, перенос лучистой энергии, метод сальдо-потоков, угловой коэффициент.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ электрических модулей печей обжига вермикулита выявил недостатки использования ленточного нихрома в качестве излучающих лучистую энергию элементов, установленных на ребро и создающих стесненные условия для движения материала. Вспучивающийся вермикулит при движении контактирует с нагретыми до высокой температуры стенками излучателей, что приводит к образованию нагара и перегоранию нихрома. В зонах пересыпания материала с одного модуля на другой образуется скученность частиц, они перекрывают стенки излучающих элементов по высоте, что приводит к такому же результату [1]. Стесненные условия создают возможность образования заторов и возникновения вермикулитовых пробок между соседними стенками, что время от времени приводит к локальному перегреву и плавлению излучающих элементов [1].

Отказы печей из-за плавления нихрома приводили к необходимости проведения трудоемких ремонтных работ и длительному простоя печей. В этой связи следовало пересмотреть конструкцию модулей обжига и создать новую нагревательную систему с верхним положением излучающих элементов, закрепленных на специальных подвесках под термокрышками

[2]. Такая конструкция радикально изменила бы условия передачи тепловой энергии в обрабатываемую среду. Поэтому были поставлены две задачи: моделирование переноса лучистой энергии на поверхности модулей обжига и на поток вермикулита, а также получение аналитических зависимостей для расчета температур излучающих элементов и вспучивающихся зерен.

КОНСТРУКЦИЯ ВЕРХНЕЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МОДУЛЯ ОБЖИГА

Новая система подвесных излучающих элементов была разработана для электрических печей с подвижными подовыми платформами [2], устанавливаемыми под углом $19-20^\circ$. На рис. 1 показан фрагмент печи, который поясняет ее устройство и возможности.

Излучающие элементы 1 расположены между платформой 2 и термокрышкой 3, выполненной из керамовеермикулитовой плиты [3], окантованной металлическим уголком 4, зафиксированы

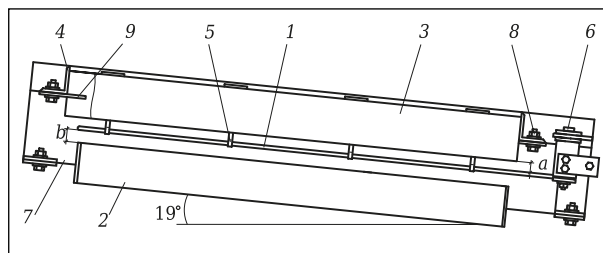


Рис. 1. Конструкция верхней нагревательной системы излучающих элементов

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

на подвесках 5 и соединены в последовательную цепь с помощью крепежных головок 6. Уголки 4 соединены с рамной конструкцией 7 с помощью резьбовых соединений 8, пластины 9 которых по периметру вставлены в пазы термокрышки 3.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ ВНУТРИ МОДУЛЕЙ ОБЖИГА

Вспучивание вермикулита происходит при теплоусвоении его зернами потоков лучистой энергии, исходящей от электрических излучающих элементов, при поглощении отраженного излучения от поверхностей, образующих пространство обжига внутри модулей, и частично при поглощении теплоты, испускаемой более нагретыми мелкими зернами. Для упрощения аналитической модели процесса теплообмена между крупными и мелкими зернами вермикулита учитываться не будет.

На рис. 2 показан фрагмент поперечного сечения модуля обжига для моделирования переноса лучистой энергии на поверхности пространства обжига внутри модуля методом сальдо-потоков [4]. Поверхности излучателей 1 и 2, огнеупорного основания 3 и термокрышки 4 являются изотермическими. Поверхности 5 и 6 условны, а вещественные поверхности непрозрачны и изотропны [4], их поглощающие (α) и излучающие (ϵ) свойства одинаковы. Условные поверхности прозрачны, для них пропускающая способность $\tau = 1$, отражающая $\rho = 0$. Вещественные поверхности не поглощают и не отражают свое собственное излучение.

Мощность падающих и эффективных потоков соответствующих поверхностей определяют по формулам [4]:

$$Q_{ni} = \sum_{k=1}^j Q_{\alpha k} \varphi_{ki}, \quad Q_{si} = \rho_i \sum_{k=1}^j Q_{\alpha k} \varphi_{ki} + Q_{ci}, \quad (1)$$

где ρ_i — отражающая способность i -той поверхности; φ_{ki} — угловой коэффициент, отражающий часть эффективного излучения других поверхностей, попадающего на данную; $Q_{\alpha k}$ — мощность эффективного потока поверхности k , падающего на i -тую; Q_{ci} — мощность собственного излучения.

Тепловые мощности падающих на тела 1 и 2 и поверхности 3 и 4 лучистых потоков (см. рис. 2) равны:

$$\left. \begin{aligned} Q_{n1} &= Q_{n2} = Q_{\alpha 1} \varphi_{12} + Q_{\alpha 3} \varphi_{31} + Q_{\alpha 4} \varphi_{41}, \\ Q_{n3} &= Q_{\alpha 1} \varphi_{13} + Q_{\alpha 2} \varphi_{23} + Q_{\alpha 4} \varphi_{43}, \\ Q_{n4} &= Q_{\alpha 1} \varphi_{14} + Q_{\alpha 2} \varphi_{24} + Q_{\alpha 3} \varphi_{34}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Мощности эффективных потоков поверхностей 1–4 определяют с учетом их отражающих способностей:

$$Q_{\alpha 1} = Q_{\alpha 2} = Q_{c1} + \rho_1 Q_{n1} = Q_{c1} + \rho_1 Q_{\alpha 2} \varphi_{21} + \rho_1 Q_{\alpha 3} \varphi_{31} + \rho_1 Q_{\alpha 4} \varphi_{41}, \quad (3)$$

$$Q_{\alpha 3} = \rho_3 Q_{n3} = \rho_3 Q_{\alpha 1} \varphi_{13} + \rho_3 Q_{\alpha 2} \varphi_{23} + \rho_3 Q_{\alpha 4} \varphi_{43}, \quad (4)$$

$$Q_{\alpha 4} = \rho_4 Q_{n4} = \rho_4 Q_{\alpha 1} \varphi_{14} + \rho_4 Q_{\alpha 2} \varphi_{24} + \rho_4 Q_{\alpha 3} \varphi_{34}. \quad (5)$$

Симметрия излучателей уравнивает мощность эффективных потоков условных поверхно-

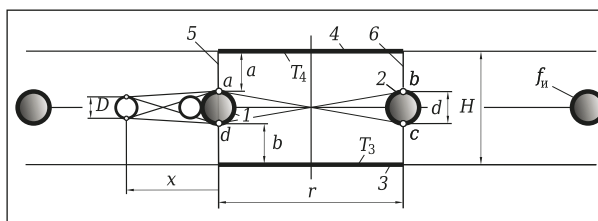


Рис. 2. Фрагмент поперечного сечения модуля к моделированию переноса лучистой энергии: r — шаг закрепления излучателей на подвесках; d — их диаметр; a и b — соответствующие зазоры; H — высота пространства обжига

стей: $Q_{\alpha 5} = Q_{\alpha 6}$. Следовательно, результирующее излучение на них отсутствует, что указывает на тепловое равновесие между излучателями, рассматриваемыми и соседними.

Для определения средних угловых коэффициентов используют правило натянутых нитей [4]. В соответствии с ним найдем угловые коэффициенты:

$$\begin{aligned} \varphi_{12} &= \varphi_{21} = \frac{2}{\pi d} (\sqrt{d^2 + r^2} - r), \quad \varphi_{34} = \varphi_{43} = \frac{1}{r} (\sqrt{r^2 + H^2} - H), \quad (6) \\ \varphi_{14} &= \varphi_{41} = \frac{1}{\pi d} (\sqrt{a^2 + r^2} + d - \sqrt{(a+d)^2 + r^2}), \\ \varphi_{13} &= \varphi_{31} = \frac{1}{\pi d} (\sqrt{b^2 + r^2} + d - \sqrt{(b+d)^2 + r^2}). \end{aligned} \quad (7)$$

На основе метода сальдо-потоков по аналогии получим следующие равенства угловых коэффициентов: $\varphi_{13} = \varphi_{31} = \varphi_{23} = \varphi_{32}$, $\varphi_{14} = \varphi_{41} = \varphi_{24} = \varphi_{42}$, $\varphi_{34} = \varphi_{43}$, $\varphi_{31} = \varphi_{32}$ и $\varphi_{41} = \varphi_{42}$.

Чтобы решить систему уравнений мощностей падающих (2) и эффективных потоков (3), (4) и (5) уравнение (3) запишем в приближенном виде:

$$Q_{\alpha 1} = Q_{\alpha 2} \approx Q_{c1} \approx Q_{c2} = \epsilon_n \sigma T_n^4 f_n = Q_{\alpha}, \quad (8)$$

где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ [5]; T_n — температура проволочных (с круглым сечением) излучателей; f_n — суммарная поверхность излучающих элементов печи.

Приближенное равенство в уравнении (8) почти не влияет на точность дальнейшего решения, так как отражающая способность нихромовых излучателей ρ_n (или ρ_1) составляет примерно 0,04, а степень черноты ϵ_n равна 0,96 [6]. Еще меньше влияют угловые коэффициенты φ_{21} , φ_{31} и φ_{41} , снижающие мощность отраженных потоков, на Q_{α} в уравнении (8), см. формулу (3). Формулы для мощности потоков $Q_{\alpha 3}$ и $Q_{\alpha 4}$ после преобразований примут вид, Вт:

$$Q_{\alpha 3} = 2 \rho_n \epsilon_n \sigma T_n^4 f_n (\varphi_{13} + \varphi_{34} \rho_n) / (1 - \rho_n^2 \varphi_{34}^2), \quad (9)$$

$$Q_{\alpha 4} = 2 \rho_m \epsilon_n \sigma T_n^4 f_n (\varphi_{14} + \varphi_{34} \rho_m) / (1 - \rho_m^2 \varphi_{34}^2). \quad (10)$$

Благодаря симметрии излучателей (см. рис. 2) эффективные потоки мощности с их поверхностей одинаковы и выражаются общей зависимостью

$$Q_{\alpha} = [\epsilon_n \sigma T_n^4 f_n (1 + \rho_n \varphi_{12}) + \rho_n Q_{\alpha 3} (\rho_n \varphi_{12} \varphi_{32} + \varphi_{31}) + \rho_n Q_{\alpha 4} (\rho_n \varphi_{12} \varphi_{42} + \varphi_{41})] / (1 - \rho_n^2 \varphi_{12}^2). \quad (11)$$

Для огнеупорного основания 3 из шамота (Ш) и муллитокремнеземистого (МК) войлока, которым целесообразно покрывать нижнюю часть термокрышки 4, параметры $\rho_{\text{ш}}$ (или $\rho_{\text{з}}$) и $\rho_{\text{м}}$ (или $\rho_{\text{д}}$) примерно равны 0,35 и 0,65 [6]. Так как $\rho_{\text{ш}} = 0,04$ и коэффициент $\varphi_{12} = 0,032$, при малом влиянии второго и третьего членов в квадратных скобках и знаменателя $1 - \rho_{\text{ш}}^2 \varphi_{12}^2 = 0,9999$ зависимость (11) может быть существенно упрощена:

$$Q_3 = \varepsilon_{\text{ш}} \sigma T_{\text{ш}}^4 f_{\text{ш}} (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}). \quad (12)$$

Поэтому формулы (9) и (10) примут следующий вид:

$$Q_{33} = 2\rho_{\text{ш}} \varepsilon_{\text{ш}} \sigma T_{\text{ш}}^4 f_{\text{ш}} (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{13} + \varphi_{34} \varphi_{14} \rho_{\text{ш}}) / (1 - \rho_{\text{ш}}^2 \varphi_{34}^2), \quad (13)$$

$$Q_{34} = 2\rho_{\text{м}} \varepsilon_{\text{м}} \sigma T_{\text{ш}}^4 f_{\text{ш}} (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_{\text{м}}) / (1 - \rho_{\text{м}}^2 \varphi_{34}^2). \quad (14)$$

С учетом влияния теплового излучения полученные зависимости (12)–(14) должны быть подкорректированы. Для этого определим угловые коэффициенты падающих потоков мощности от излучателей С, Б и А, расположенных с шагом r слева и справа на поверхностях 4 и 3 (на рис. 2 не показаны). По аналогии с формулами (6) и (7), ориентируясь на алгоритм, приведенный в публикации [5], получим угловые коэффициенты для потоков от соседних излучателей:

$$\varphi_{A3} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{r^2 + (b+d)^2} + \sqrt{4r^2 + b^2} - \sqrt{4r^2 + (b+d)^2} - \sqrt{r^2 + b^2}],$$

$$\varphi_{B3} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{4r^2 + (b+d)^2} + \sqrt{9r^2 + b^2} - \sqrt{9r^2 + (b+d)^2} - \sqrt{4r^2 + b^2}],$$

$$\varphi_{C3} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{(3r-0,5d)^2 + (b+d)^2} + \sqrt{16r^2 + b^2} - \sqrt{(4r-0,5d)^2 + (b+d)^2} - \sqrt{9r^2 + b^2}],$$

$$\varphi_{A4} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{r^2 + (a+d)^2} + \sqrt{4r^2 + a^2} - \sqrt{4r^2 + (a+d)^2} - \sqrt{r^2 + a^2}],$$

$$\varphi_{B4} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{4r^2 + (a+d)^2} + \sqrt{9r^2 + a^2} - \sqrt{9r^2 + (a+d)^2} - \sqrt{4r^2 + a^2}],$$

$$\varphi_{C4} = \frac{1}{\pi d} [\sqrt{(3r-0,5d)^2 + (a+d)^2} + \sqrt{16r^2 + a^2} - \sqrt{(4r-0,5d)^2 + (a+d)^2} - \sqrt{9r^2 + a^2}].$$

С учетом полученных коэффициентов, опуская промежуточные преобразования, и согласно методу сальдо-потоков [4] определим мощность результирующих потоков на соответствующих поверхностях:

$$Q_{p3} = (1 - \rho_{\text{ш}})(2Q_3\varphi_{13} + Q_4\varphi_{13} + 2Q_{3C}\varphi_{C3} + 2Q_{3B}\varphi_{B3} + 2Q_{3A}\varphi_{A3}), \quad (15)$$

$$Q_{p4} = (1 - \rho_{\text{м}})(2Q_3\varphi_{14} + Q_3\varphi_{34} + 2Q_{3C}\varphi_{C4} + 2Q_{3B}\varphi_{B4} + 2Q_{3A}\varphi_{A4}), \quad (16)$$

$$Q_{p12} = Q_{p21} = Q_p = Q_3\varphi_{12} + Q_{33}\varphi_{31} + Q_{34}\varphi_{41} - Q_3.$$

Подставляя зависимость (12) в уравнение (16), получим мощность результирующего потока излучателей:

$$Q_p = \varepsilon_{\text{ш}} \sigma T_{\text{ш}}^4 f_{\text{ш}} (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{12} - 1) \varphi_{12} + Q_{33}\varphi_{31} + Q_{34}\varphi_{41}. \quad (17)$$

Располагая мощностями результирующих потоков на термокрышке (МК) и огнеупорном основании модуля (о.о.), рассчитаем их температуры:

$$T_{\text{МК}} = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_4} \left[Q_{34} - Q_{p4} \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{м}}}{\varepsilon_{\text{м}}} \right) \right]}, \quad (18)$$

$$T_{\text{о.о}} = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_3} \left[Q_{33} - Q_{p3} \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{ш}}}{\varepsilon_{\text{ш}}} \right) \right]}, \quad (19)$$

а также температуру излучающих элементов:

$$T_{\text{и}} = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_{\text{и}}} \left[Q_3 - Q_p \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{и}}}{\varepsilon_{\text{и}}} \right) \right]}. \quad (20)$$

Сравним степень нагрева поверхностей 3 и 4 модулей обжига с верхним расположением излучателей (см. рис. 2) и нижним, т. е. с прежней конструкцией излучателей из ленточного нихрома.

В работе [7] рассчитаны $T_{\text{о.о}}$ и $T_{\text{МК}}$ (539,7 и 568,1 °С соответственно) при ширине модуля 0,95 м, числе излучателей 10 сечением 0,01×0,002 м², рабочей длине модуля, находящейся под излучением, 0,95 м, высоте пространства обжига 0,042 м. Для расчета $T_{\text{МК}}$, $T_{\text{о.о}}$ и $T_{\text{и}}$ по новым формулам (18), (19) и (20) воспользуемся балансом плотности мощности лучистого потока e суммарно для трех модулей и электрической удельной мощности [5]:

$$e = \sigma T_{\text{и}}^4 = 3IU/f_{\text{и}}, \quad (21)$$

где I и U — сила тока, A , и линейное напряжение, В, в цепи излучателей; $f_{\text{и}}$ — суммарная площадь поверхности всех проволочных излучателей печного агрегата.

Формулы для расчета мощности эффективных и результирующих потоков с поверхностей излучателей примут вид:

$$Q_3 = Q_{3C} = Q_{3B} = Q_{3A} = 3\varepsilon_{\text{и}} UI (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}), \quad (22)$$

$$Q_p = 3\varepsilon_{\text{и}} UI (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{12} - 1) \varphi_{12} + Q_{33}\varphi_{31} + Q_{34}\varphi_{41}, \quad (23)$$

а формулы (13) и (14) можно записать в виде:

$$Q_{33} = 6\rho_{\text{ш}} \varepsilon_{\text{и}} UI (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{13} + \varphi_{34} \varphi_{14} \rho_{\text{ш}}) / (1 - \rho_{\text{ш}}^2 \varphi_{34}^2), \quad (24)$$

$$Q_{34} = 6\rho_{\text{м}} \varepsilon_{\text{и}} UI (1 + \rho_{\text{ш}} \varphi_{12}) (\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_{\text{м}}) / (1 - \rho_{\text{м}}^2 \varphi_{34}^2). \quad (25)$$

После расчета угловых коэффициентов и мощностей потоков (22)–(25) с учетом параметров сети ($I = 185$ А и $U = 220$ В) и печи-аналога ($b = 15$ мм, $a = 5$ мм, см. рис. 1 и 2) и той же площади сечения излучателей произведем расчет температур с переводом в градусы Цельсия. Температура проволочных излучателей $T_{\text{и}}$ достигает 907,5 °С, тогда как в прежней конструкции она составляет 769,3 °С [7], рост температуры составляет 17,7 %; $T_{\text{о.о}}$ равна 551,3 °С, что на 2,2 % выше, чем в модуле прежней печи (539,6 °С) [7]; $T_{\text{МК}}$ составляет 673,8 °С, а в прежней конструкции на ленточных нагревателях печи-аналога 568,1 °С, рост 18,6 %. Рост температур при той же электрической мощности объясняется уменьшением высоты пространства обжига от 42 до 25,5 мм, что снижает его объем на 40 %, и уменьшением площади излучающей поверхности проволочных излучателей на 34 % (периметр сечения излучателей: ленточных 24 мм, проволочных 15,7 мм при диаметре 5 мм).

Таким образом, верхняя нагревательная система энергетически более эффективна и дает воз-

возможность снизить температуру всех ее элементов, сохраняя качественный обжиг вермикулита при меньшем потреблении электроэнергии.

ПЕРЕНОС ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ НА СЫПУЧУЮ СРЕДУ

Определим мощность проволочных излучающих элементов, которой будет хватать для полной дегидратации, теплоусвоения и вспучивания вермикулита. Воспользуемся данными статьи [9], в которой указаны примерные средневзвешенные значения отражающей ($\rho_b = 0,31$) и поглощающей способности ($\alpha_b = \varepsilon_b = 0,69$) вермикулитовых зерен (ε_b — степень черноты).

Наблюдение за вспучивающимися зернами в электрических модульно-спусковых печах показывает, что все зерна катятся в режиме постоянных подскоков из-за их собственной анизотропии формы и шероховатости огнеупорной поверхности модулей обжига. Поэтому на рис. 2 зерно показано на уровне излучателя в двух положениях: при $x = 0,5r$ и в непосредственной близости к нему. Представим видимое на рис. 2 зерно как сечение сплошной «вермикулитовой нити» диаметром D , длиной $0,95$ м (зона падающего теплового излучения) и рассмотрим изменение температуры на его поверхности.

Влияние отраженных от термокрышки и основания энергий, как показано в публикации [7], на температуру вермикулита не превышает 8–10 %, поэтому в дальнейших расчетах будем учитывать собственные потоки мощности излучателей. Формула, указанная в публикации [7], позволяет найти температуру, K , на поверхности зерна вермикулита при его центральном и сближенном с излучателем положении:

$$T_{\text{вер}} = \sqrt[4]{\alpha_b \frac{6IU\varepsilon_n(1 + \rho_n\varphi_{12})}{\sigma f_b} \frac{2\varphi_1 + \varphi_2}{3}}, \quad (26)$$

где φ_1 — угловой коэффициент для потоков мощности от излучателей слева и справа до зерна, расположенного на удалении $x = 0,5r$; цифра 6 в формулах (24) и (25) показывает, что зерно подвергается тепловому излучению с двух сторон. В соответствии с алгоритмом вычисления угловых коэффициентов получим:

$$\varphi_1 = \frac{1}{d} \left[d^2 + \left(\frac{1}{2}d + \frac{1}{2}D \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(d + D) = 0,064.$$

При положении зерна $x = 0,5d + 0,5D$ (см. рис. 2) φ_2 определится из выражения

$$\varphi_2 = \frac{2}{\pi d} \left[\left(d^2 + (r - D)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - r - D \right] = 0,42.$$

Такое же значение φ_2 будет иметь и для зерна, движущегося под излучающим элементом.

Полную площадь поверхности условной «вермикулитовой нити» f_b , находящейся под излучением (аналогом является печь с конструк-

тивными размерами нагревательной системы и модуля второй опытно-промышленной печи [7]), можно рассчитать по формуле

$$f_b = 3\pi d(2n_n + 1)l_p,$$

где $(2n_n + 1)$ — количество условных «вермикулитовых нитей» в каждом из модулей печи, при $n_n = 10$ ($2n_n + 1 = 21$); l_p — длина рабочего участка огнеупорной поверхности ($0,95$ м).

Расчет f_b дает значение $0,92$ м². При полученных значениях и параметрах электрической сети ($I = 185$ А и $U = 220$ В) расчет по формуле (26) дает температуру вспученного зерна $574,1$ °С.

Чтобы установить зависимость температуры вермикулита на стадии завершения вспучивания, сделаем ряд преобразований. Формулу (26) приведем к виду

$$T_{\text{вер}}^4 \sigma f_b = 6IU\alpha_b\varepsilon_n(1 + \rho_n\varphi_{12}) \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2) \quad (27)$$

и введем обозначение:

$$Q_\tau = T_{\text{вер}}^4 \sigma f_b,$$

где Q_τ — мощность процесса теплоусвоения зернами вермикулита тепловой энергии по мере их прохождения по модулям печи за время переходного процесса, равное времени обжига. В дальнейшем мощность теплоусвоения будет использоваться при исследовании энергетического баланса системы печь – среда.

Представим баланс (21) в более подходящем виде:

$$3IU = \sigma T_n^4 f_n. \quad (28)$$

Заменяя в формуле (27) произведение $3IU$ с учетом баланса (28) и сокращая на σ , получим следующее уравнение:

$$T_{\text{вер}}^4 f_b = 2T_n^4 f_n \alpha_b \varepsilon_n (1 + \rho_n\varphi_{12}) \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2). \quad (29)$$

Выразим температуру вспученного вермикулита на выходе из печи с новой нагревательной системой с подвесными излучателями, преобразуя уравнение (29):

$$\frac{T_{\text{вер}}^4}{T_n^4} = 2 \frac{f_n}{f_b} \alpha_b \varepsilon_n (1 + \rho_n\varphi_{12}) \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2).$$

Извлекая корень четвертой степени из обеих частей уравнения, окончательно получим зависимость для определения температуры вспученного вермикулита, K :

$$T_{\text{вер}} = T_n \sqrt[4]{\frac{f_n}{f_b} \alpha_b \varepsilon_n (1 + \rho_n\varphi_{12}) \frac{2}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (30)$$

По выражению (30) построен график зависимости $T_{\text{вер}}$ от T_n с учетом вышеприведенных исходных данных (рис. 3).

Экспериментально доказано [9], что полноценное вспучивание вермикулита со средним условным диаметром зерен 5 мм за время $2,7$ – 3 с, примерно соответствующее продолжительности обжига в печи-аналоге [7], происходит при темпе-

ратуре нагрева зерен до 510–512 °С. Полученное расчетное значение 574,1 °С оказывается более чем достаточным, поэтому $T_{\text{н}}$ можно несколько снизить, чтобы уменьшить электрическую мощность печи.

График, показанный на рис. 2, может использоваться в качестве регулировочной характеристики, с помощью которой можно настраивать печь на заданную температуру нагрева термообрабатываемого материала. В зависимости (30) при переходе

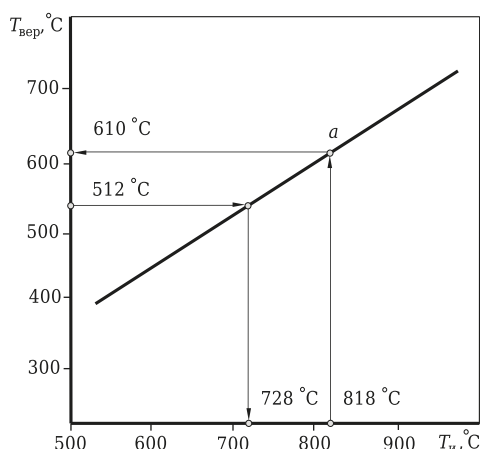


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{вер}}$ в конце процесса обжига от $T_{\text{н}}$

от одного вида сырья на другое будет изменяться только значение поглощающей способности материала α_v .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена новая конструкция нагревательной системы с термокрышкой из керамовермикулитовой плиты с верхним расположением излучательных элементов для печей с подвижными подовыми платформами и модульно-спусковых печей. Новое

Библиографический список

1. **Нижнегородов, А. И.** Опыт эксплуатации электрических модульно-спусковых печей различных модификаций для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижнегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 9. — С. 27–34.
2. **Пат. 192841, Российская Федерация, МПК F 27 B 9/06.** Электрическая печь для получения вспученного вермикулита / Нижнегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск. — № 2019121160; заявл. 08.07.2019; опубл. 02.10.2019, Бюл. № 28.
3. **Ахтямов, Р. Я.** Вермикулит — сырье для производства огнеупорных теплоизоляционных материалов / Р. Я. Ахтямов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 59–64.
4. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 455 с.
5. **Справочник по элементарной физике** / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1972. — 256 с.
6. **Кутателадзе, С. С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: справочное пособие / С. С.

техническое решение устраняет постоянные контакты зерен вспучивающегося вермикулита с раскаленными поверхностями излучателей, образование на них нагара, локальный перегрев, перегорание и отказы печи, а верхнее расположение излучателей — образование заторов вермикулита между ленточными нагревательными элементами, что также уменьшает частоту отказов печей.

Новая нагревательная система с верхним расположением излучающих элементов обеспечивает значительное повышение температур на всех поверхностях пространства обжига и на самих излучателях. Рост температур при той же потребляемой электрической мощности обусловлен уменьшением расстояния между термокрышкой и огнеупорным основанием модуля от 42 до 25,5 мм, что снижает объем этого пространства на 40 %. Кроме того, на рост температур существенно влияет уменьшение площади излучающей поверхности проволоочных излучателей по сравнению с ленточными излучателями из того же нихрома на 34 %. Таким образом, верхняя нагревательная система энергетически более эффективна и позволяет при более низких температурах и меньшем потреблении энергии обеспечить качественный обжиг вермикулита.

Еще одна важная перспектива новой системы — возможность увеличить подачу сырьевого материала на обжиг в печь. Теперь в зонах пересыпания электрических модульно-спусковых печей образование второго и даже третьего слоя вермикулита не будет приводить к локальному перегреву и перегоранию ленточного нихрома, потому что его в этих зонах просто нет. Однако возможность, например, удвоения производительности печи требует энергетического анализа и расчета достаточности мощности поглощаемого вермикулитом тепла, излучаемого новой нагревательной системой, что еще предстоит сделать.

Кутателадзе. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 367 с.

7. **Нижнегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижнегородов, А. В. Звездин. — Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2015. — 250 с.

8. **Нижнегородов, А. И.** Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения / А. И. Нижнегородов, А. В. Звездин, Т. Б. Брянских // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 15–20.

Nizhegorodov, A. I. Analytical model of absorption-reflection properties of vermiculite under thermal radiation conditions / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin, T. B. Bryanskikh // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 19–24.

9. **Нижнегородов, А. И.** Уточненная модель теплоусвоения вермикулита при обжиге в электрических печах с учетом новых экспериментальных данных / А. И. Нижнегородов, А. В. Звездин, Т. Б. Брянских // Строительные материалы. — 2017. — № 3. — С. 96–99. ■

Получено 26.11.19
© А. И. Нижнегородов, 2020 г.

M E T A Λ Λ

Издается ежемесячно
для руководителей и технических
специалистов металлургической
индустрии.

www.mgorod.com



ОЛЕГУ ЮРЬЕВИЧУ ШЕШУКОВУ — 60 ЛЕТ

15 февраля 2020 г. исполнилось 60 лет **Олегу Юрьевичу Шешукову**, доктору технических наук, профессору, директору Института новых материалов и технологий, заведующему кафедрой «Металлургия железа и сплавов» Уральского федерального университета.

О. Ю. Шешуков родился в Свердловске. Основная трудовая деятельность Олега Юрьевича связана с Уральским федеральным университетом, который он закончил в 1982 г. по специальности «Металлургия черных металлов». Олег Юрьевич прошел путь от инженера научного отдела до заведующего кафедрой и директора Института новых материалов и технологий. С 2003 по 2016 г. он работал заведующим лабораторией, главным научным сотрудником (в настоящее время является совместителем) Института металлургии Уральского отделения РАН. В 1989 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 2004 г. — докторскую. В 2017 г. Олегу Юрьевичу присвоено звание профессора.

К основным научным направлениям работы О. Ю. Шешукова можно отнести:

- изучение характеристик комплексных железосодержащих материалов, в том числе некондиционных и техногенных отходов, и разработка на этой базе физико-химических и технологических основ создания рациональных композиций и процессов получения комплексных ферросплавов, в том числе из некондиционного сырья, а также технологии их применения для микролегирования и модифицирования стали;

- совершенствование электросталеплавильных технологий и технологий внепечной обработки стали;
- разработка ресурсосберегающих технологий выплавки и разлива стали;

- разработка технологий переработки комплексного и нетрадиционного сырья, в том числе техногенных отходов с получением товарных продуктов.

Олег Юрьевич — руководитель и непосредственный участник научных проектов по бюджетной тематике, государственных контрактов в рамках федеральных целевых научно-технических программ РФ, грантов РФФИ. По результатам его научных исследований в производство внедрены ряд технологий получения комплексных сплавов, раскисления и модифицирования стали, а также новый метод разработки составов комплексных сплавов. О. Ю. Шешуков — автор более 20 патентов, более 350 печатных работ, в том числе 6 монографий, 4 учебных пособия.

Олег Юрьевич награжден грамотами Администрации города, Министерства промышленности и науки Свердловской области, Президиума УрО РАН, Свердловской организации Всероссийского общества изо-



бретателей и рационализаторов, Союза машиностроителей России, а также Почетным дипломом имени В. Е. Грум-Гржимайло Президиума УрО РАН.

О. Ю. Шешуков является экспертом РФФИ, РНФ и ФЦП, членом оргкомитетов и организатором российских и международных конференций (Всероссийская конференция «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» с элементами школы для молодых ученых (г. Екатеринбург), Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (г. Екатеринбург), I международная интерактивная научно-практическая конференция «Инновации в материаловедении и металлургии» (г. Екатеринбург) и др.), а также является членом редакционных коллегий ряда российских научных журналов.

Олег Юрьевич ведет активную научно-педагогическую деятельность. Под его руководством защищены 3 кандидатских диссертации, им разработаны и ежегодно читаются оригинальные курсы лекций «Высокие наукоемкие технологии в металлургии» и «Конструкция и проектирование электросталеплавильных агрегатов», а также лекционные курсы «Электрометаллургия стали и ферросплавов», «Теоретические основы современных металлургических процессов», «Современные проблемы науки и производства в металлургии».

Сотрудники Института новых материалов и технологий, редакция и редколлегия журнала «Новые огнеупоры», коллеги и друзья сердечно поздравляют Олега Юрьевича с 60-летием, желают ему крепкого здоровья и новых успехов в его плодотворной научной и преподавательской деятельности!

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

РАЗРАБОТКА ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ СМЕСИ БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ДОБАВКИ РАЗНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛА

Показано влияние добавки порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита– ZrB_2 – β -SiC–TaC образцов. Синтезированные порошки ZrB_2 , β -SiC и TaC характеризуются соответственно интенсивной кристаллизацией ZrB_2 , β -SiC и TaC_{куб}. Спеченные образцы с добавками порошков W и Mo показывают интенсивную муллитизацию, более активную кристаллизацию β -SiC, (Zr, Ta)B, C, β -WC и β -WB по сравнению с кристаллизацией (Ta, Zr)C, B, β -MoC, β -MoB и MoB₂ в интервале 1200–1600 °С. Микроструктура образца с добавкой Mo при 1500 °С более равномерно и плотно спекшаяся, кристаллическая, содержит меньшее количество пор и слабоспекшихся участков, более укреплена на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз. Такой образец характеризуется меньшими размерами зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °С и показывает равномерный рост относительной плотности и линейной усадки, физико-механических свойств, большую трещиностойкость (с распространением микротрещин по извилистой траектории), а также большую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит– ZrB_2 – β -SiC–TaC–W, муллит– ZrB_2 – β -SiC–TaC–Mo, твердые растворы (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Спекание двух и более безоксидных порошков происходит в основном через твердофазные реакции с минимальным переходом данных компонентов в вязкотекучее состояние или с отсутствием этого процесса, неоднородным спеканием частиц и заполнением пор веществом с увеличением температуры и нагрузки прессования [1–3]. Кроме того, существует проблема совместимости спекания безоксидных порошков, особенно в спекаемых смесях многокомпонентных порошков из-за выраженных ковалентных связей и больших различий коэффициентов диффузии в безоксидных порошках [3, 4]. В результате образуется неоднородная микроструктура со множеством слабоспекшихся и не полностью уплотненных границ областей безоксидных кристаллических фаз, вызываю-

щих хрупкость, снижение трещиностойкости с развитием микротрещин на границах областей безоксидных кристаллических фаз и уменьшением физико-механических свойств материалов [1–4].

Для решения данных проблем применяются различные традиционные подходы, например добавление в спекаемые смеси безоксидных компонентов оксидных порошков Al_2O_3 и SiO_2 [5], оксидного порошка Y_2O_3 , формирующего с исходными компонентами легкоплавкие эвтектики [6], и тетрагонально-кубического ZrO_2 [7], стимулирующих равномерную и наиболее полную диффузию соответственно в вязкотекучей, жидкой и твердой фазе на границах спекаемых зерен безоксидных порошков. Однако указанные подходы не всегда применимы на практике в силу имеющегося ряда недостатков, связанных со свойствами используемых добавок и побочными процессами, вызываемыми данными добавками, влияющих на спекаемость исходных составов, уплотнение, укрепление структуры и конечные значения физико-механических свойств материалов [6, 7].



А. В. Хмелёв

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

К числу более современных и перспективных направлений решения вышеуказанных проблем относится добавление порошка металла, например Ni, Co, W, Ti, Mo, в спекаемые смеси безоксидных порошков [8–13]. При этом порошки металлов по-разному влияют на спекание смесей безоксидных компонентов и, как результат, на уплотнение и укрепление структуры пограничных слоев безоксидных кристаллических фаз [8–13]. Более легкоплавкие порошки металлов (Ni, Co) способствуют растворению безоксидных компонентов в их расплаве с образованием легкоплавких эвтектик, через которые формируются твердые растворы керамометаллических, металлических фаз разного состава и стехиометрии. Стимулируется спекание безоксидных порошков через жидкофазный механизм, а также развивается активный рост частиц безоксидных компонентов с увеличением концентрации безоксидных порошков и ростом температуры, снижая уплотнение и укрепление структуры пограничных слоев безоксидных кристаллических фаз с активным развитием микротрещин в данных слоях [8, 9]. В свою очередь, спекание смесей безоксидных порошков с тугоплавкими порошками металлов (W, Ti, Mo) происходит через твердофазный механизм с уплотнением и укреплением структуры пограничных слоев за счет формирующихся безоксидных, кристаллических соединений различного состава и стехиометрии, минимально вызывая рост частиц спекаемых безоксидных компонентов с увеличением температуры и нагрузки прессования [10–13]. При этом степень уплотнения и укрепления структуры пограничных слоев зависит от структуры (гексагональной или кубической) соответствующего безоксидного соединения металла [10–13]. Безоксидные соединения Ti и Mo с кубической структурой наиболее уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев, в отличие от безоксидных соединений W с гексагональной структурой, вызывающих охрупчивание и образующих микротрещины в структуре пограничных слоев кристаллических фаз данных соединений [10–13].

Цель работы — изучение влияния добавок порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов с нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита–ZrB₂–β-SiC–TaC-образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Данные компоненты взвешивали в весовой пропорции (табл. 1), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице марки RETSCH PM 400 в течение ~ 10 мин.

Синтез порошков ZrB₂, β-SiC и TaC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч по реакциям:



Порошки ZrB₂, β-SiC, TaC с добавками W и Mo перемешивали в планетарной мельнице марки RETSCH PM 400 в течение ~10 мин до получения двух групп смесей. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков приведены в табл. 2.

Порошки Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с приготовленными двумя группами смесей порошков ZrB₂/β-SiC/TaC/W и ZrB₂/β-SiC/TaC/Mo в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~ 10 мин для их спекания. Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па), с нагрузкой прессования 60 МПа, с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру, относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$, линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , ударную вязкость K_{Ic} определяли методами, описанными в статье [5]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, ZrB₂ 6,09,

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
ZrB ₂	ZrO ₂ /B	Merck, Germany/ Aldrich, Belgium	97,5/ 99,5
β-SiC	SiO ₂ /C	Merck, Germany/ Aldrich, Belgium	99,0/ 98,5
TaC _{куб}	TaO ₂ /C	Aldrich, Belgium/ Aldrich, Belgium	99,0/ 98,5
W	W	Merck, Germany	99,0
Mo	Mo	Aldrich, Belgium	99,5

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях*

Состав	Масса компонентов, г, на 100 г смеси		Соотношение 3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂ :ZrB ₂ :β-SiC/TaC/W, 3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂ :ZrB ₂ :β-SiC/TaC/Mo
	ZrB ₂ /β-SiC/TaC/W	ZrB ₂ /β-SiC/TaC/Mo	
M20ZrB ₂ 40SiC20TaC20W	19,51/14,14/34,07/32,28	–	5,12/7,07/2,93/3,10
M20ZrB ₂ 40SiC20TaC20Mo	–	23,03/16,69/40,22/20,06	4,34/5,99/2,48/4,98

* Масса компонентов (3Al₂O₃/2SiO₂) на 100 г смеси 71,8/28,2 г.

β -SiC 3,16, TaC 14,65, W 19,3, β -W₂C 17,15, β -WC 15,75, β -W₂B 17,17, β -WB 15,85, Mo 10,28, β -Mo₂C 9,18, α -MoC 8,4, β -MoC 8,77, β -Mo₂B 9,31, α -MoB 8,72, β -MoB 10,4, MoB₂ 7,44. Размеры зерен кристаллических фаз образцов определяли с использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков ZrB₂, β -SiC и TaC (рис. 1), синтезированных плазмохимическим способом, представлен соответственно дифракционными максимумами ZrB₂, β -SiC и TaC_{куб}. При этом заметна наибольшая интенсивность дифракционных максимумов ZrB₂ и TaC_{куб}. Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C, показан на рис. 2, а, б.

Образцы, содержащие добавку W и Mo, характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия Al₂O₃ и SiO₂ и формированием его стехиометрического состава. Активно формируется кристаллический β -SiC в твердой фазе с ростом температуры. Одновременно формируются и развиваются двойные твердые растворы (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B. Кристаллическая фаза (Zr, Ta)B, C активнее формируется до 1400 °C и развивается интенсивнее в диапазоне 1400–1600 °C по сравнению с менее интенсивным образова-

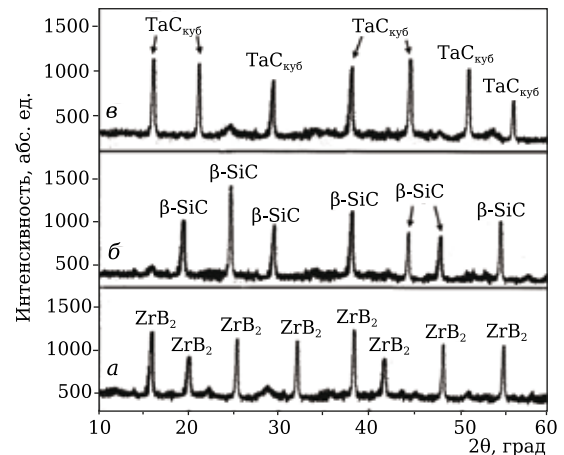


Рис. 1. Фазовый состав порошков ZrB₂ (а), β -SiC (б) и TaC (в), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °C: ZrB₂ — диборид циркония; β -SiC — карбид кремния; TaC_{куб} — кубический карбид тантала

нием и развитием кристаллической фазы (Ta, Zr)C, B в соответствующих температурных интервалах. Это обусловлено меньшим катионным радиусом Ta⁴⁺ в отличие от Zr⁴⁺, Ta⁴⁺ интенсивнее встраивается в менее плотную (гексагональную) структуру ZrB₂ по сравнению с менее активным встраиванием Zr⁴⁺ в плотную (кубическую) структуру TaC. В результате на рентгенограммах образцов наблюдаются более узкие дифракционные максимумы (Zr, Ta)B, C в отличие от расширенных дифракционных максимумов (Ta, Zr)C, B. Это указывает на более полное

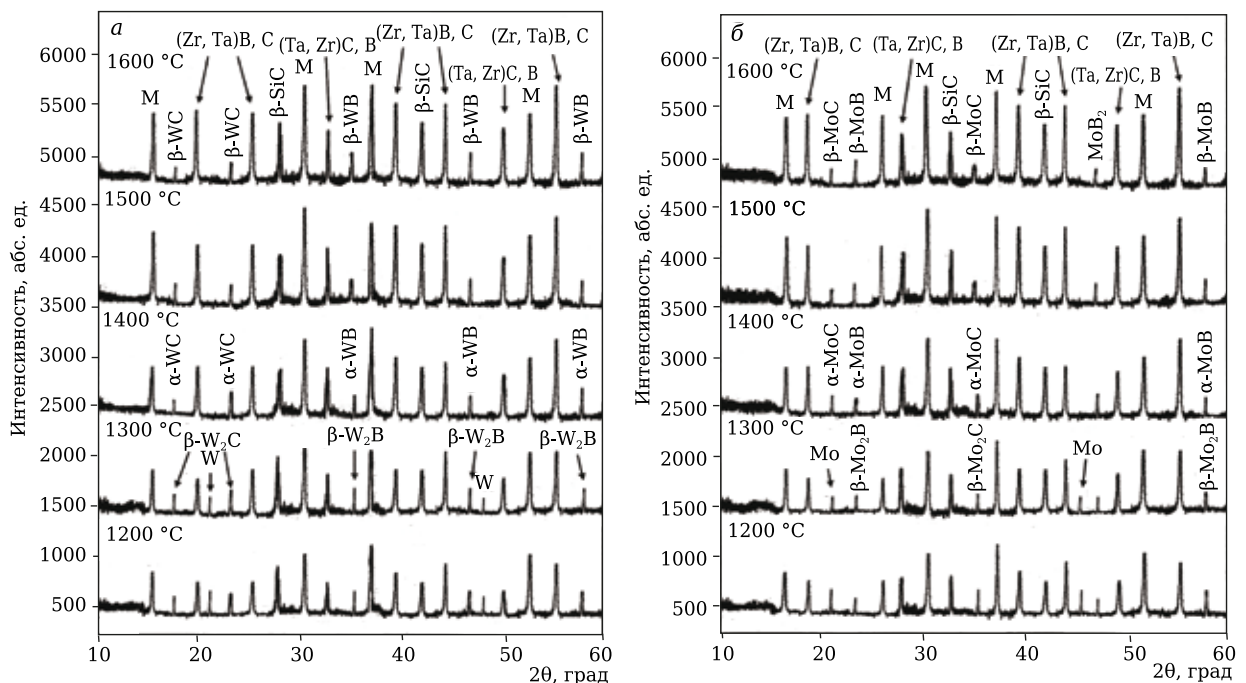


Рис. 2. Фазовый состав спеченных в диапазоне 1200–1600 °C образцов составов M20ZrB₂40SiC20TaC20W (а) и M20ZrB₂40SiC20TaC20Mo (б): М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); (Zr, Ta)B, C — твердый раствор карбоборида тантала; (Ta, Zr)C, B — твердый раствор борокарбида циркония; β -SiC — карбид кремния; W — вольфрам; Mo — молибден; β -W₂C; α -, β -WC — карбиды вольфрама; β -W₂B, α -, β -WB — бориды вольфрама; β -Mo₂C, α -, β -MoC — карбиды молибдена; β -Mo₂B, α -, β -MoB — бориды молибдена; MoB₂ — диборид молибдена

образование и структурирование кристаллической фазы (Zr, Ta)B, C.

В образце с добавкой W заметны более развитые безоксидные, кристаллические соединения вольфрама, в отличие от менее интенсивных подобных соединений молибдена разных состава и стехиометрии в образце с добавкой Mo в интервале 1200–1600 °C. Это связано с меньшим катионным радиусом вольфрама, способствующим более активному встраиванию катионов W в гексагональную структуру ZrB₂, β-SiC по сравнению с менее интенсивным встраиванием катионов W в кубическую структуру TaC_{куб} и более активной

твердофазной кристаллизацией образующихся безоксидных соединений вольфрама. Однако данные процессы менее развиты при спекании смеси ZrB₂, β-SiC, TaC_{куб} и Mo. Это объясняется большим катионным радиусом Mo. В образцах с добавкой W и Mo до 1400 °C наблюдаются кристаллические фазы нестехиометрического (промежуточного) состава β-W₂C, β-W₂B и β-Mo₂C, β-Mo₂B (см. рис. 2, а, б). Это связано с неполным взаимодействием W и Mo со смесью ZrB₂, β-SiC и TaC_{куб} в каждом из спекаемых составов в диапазоне 1200–1400 °C. В образцах заметны стабильные кристаллические фазы β-WC, β-WB и β-MoC, β-MoB и MoB₂ (см. рис. 2, а, б) благодаря более полному насыщению β-W₂C, β-Mo₂C углеродом, β-W₂B, β-Mo₂B бором, активному фазовому переходу α-WC → β-WC, α-WB → β-WB, α-MoC → β-MoC, α-MoB → β-MoB в ходе более развитых твердофазных реакций между W, Mo и ZrB₂, β-SiC и TaC_{куб} в интервале 1400–1600 °C. При этом замедляется развитие кристаллических фаз β-WC, β-MoC и β-WB, β-MoB, MoB₂ в интервале 1400–1600 °C. Это связано с более активным развитием кристаллических фаз (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, в результате менее интенсивно реагируют ZrB₂ и TaC_{куб} с W и Mo. В образцах выше 1400 °C отсутствуют кристаллические фазы W и Mo (см. рис. 2, а, б). Это указывает на полное превращение W и Mo в соответствующие безоксидные, кристаллические соединения в интервале 1400–1600 °C.

В образцах не наблюдается взаимодействия муллита с (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, безоксидными компонентами W и Mo и между собой, поскольку отсутствуют продукты распада муллита, продукты окисления (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, безоксидных соединений W и Mo, продукты взаимодействия (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B с безоксидными соединениями W и Mo в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 2, а, б).

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 3. Микроструктура образца с добавкой W менее равномерно и плотно спекшаяся, кристаллическая, содержит большее количество слабоспекшихся и агломерированных частиц, а также пор по сравнению с более равномерно и плотно спекшейся микроструктурой образца с добавкой Mo. Такое различие обусловлено разным влиянием безоксидных соединений W и Mo, в частности β-WC, β-WB и β-MoC, β-MoB, MoB₂ на спекание составов. Образующиеся кристаллические фазы β-WC и β-WB в ходе твердофазного спекания вызывают рост зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β-WC и β-WB (рис. 4) и формируют широкие пограничные слои на границах контактов спекаемых безоксидных частиц, что коррелирует с микроструктурами границ областей кристаллических фаз (рис. 5, а₄, а₅). В результате замедляется диффузия на границах контактов спекаемых частиц с соот-

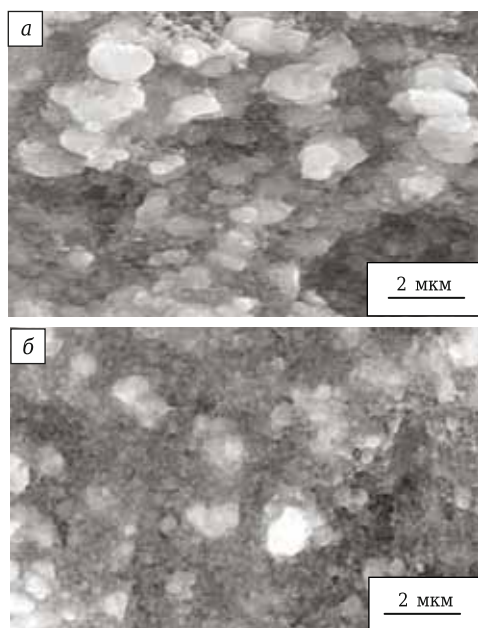


Рис. 3. Микроструктура спеченных при 1500 °C образцов составов M20ZrB₂40SiC20TaC20W (а) и M20ZrB₂40SiC20TaC20Mo (б)

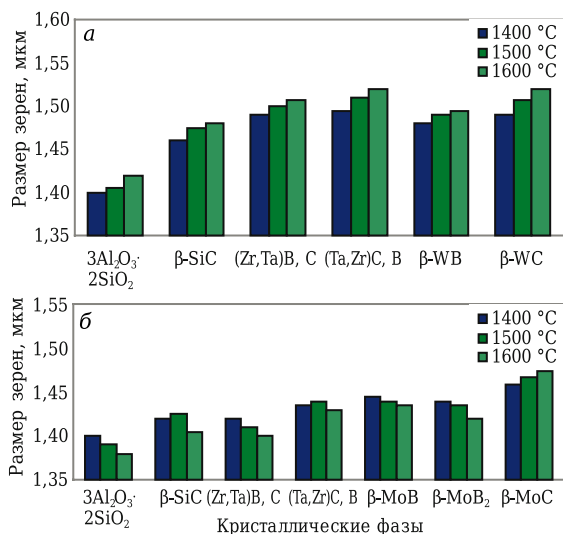


Рис. 4. Размер зерен кристаллических фаз образцов, содержащих добавку W (а) и Mo (б), в интервале 1400–1600 °C

ветствующим заполнением пор. Однако образующиеся кристаллические фазы β -MoC, β -MoB, MoB₂ в ходе твердофазного спекания формируют мелкодисперсный состав зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -MoC, β -MoB, MoB₂ (см. рис. 4) и относительно узкие пограничные слои на границах контактов спекаемых безоксидных частиц, что коррелирует с микроструктурой границ областей кристаллических фаз (рис. 5, б₄, б₅). Это

способствует равномерной, интенсивной и полной диффузии на пограничных участках спекаемых частиц, стимулирующей однородное и полное заполнение пор.

Размер зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °С, $\rho_{\text{отн}}$, Δl , микроструктура на границах областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °С, физико-механические свойства в интервале 1200–1600 °С

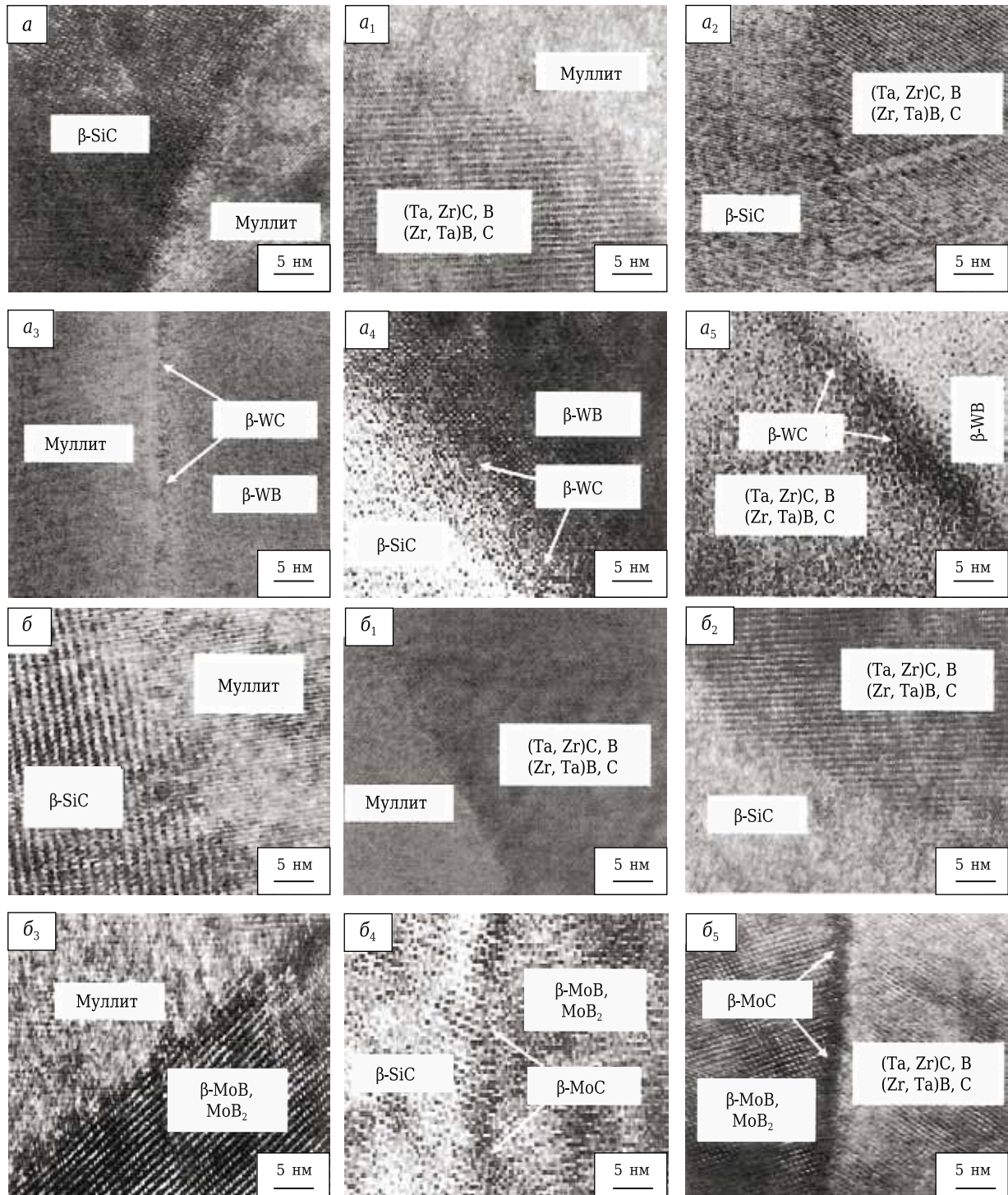


Рис. 5. Микроструктура спеченных при 1500 °С образцов составов M20ZrB₂40SiC20TaC20W (а–а₅) и M20ZrB₂40SiC20TaC20Mo (б–б₅)

и фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов с добавкой W и Mo показаны на рис. 4–8.

Состав с добавкой W спекается неоднородно, в частности возрастает в интервалах 1200–1300, 1400–1500 °C и снижается в диапазонах 1300–1400, 1500–1600 °C (рис. 5). Увеличение

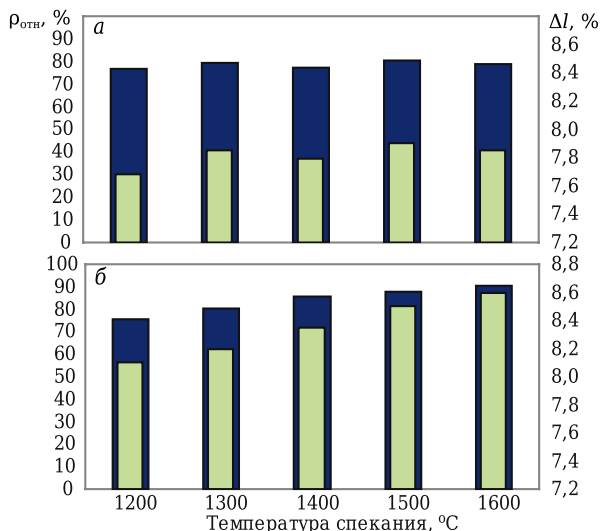


Рис. 6. Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (■) и Δl (□) образцов, содержащих добавку W (а) и Mo (б), в интервале 1200–1600 °C

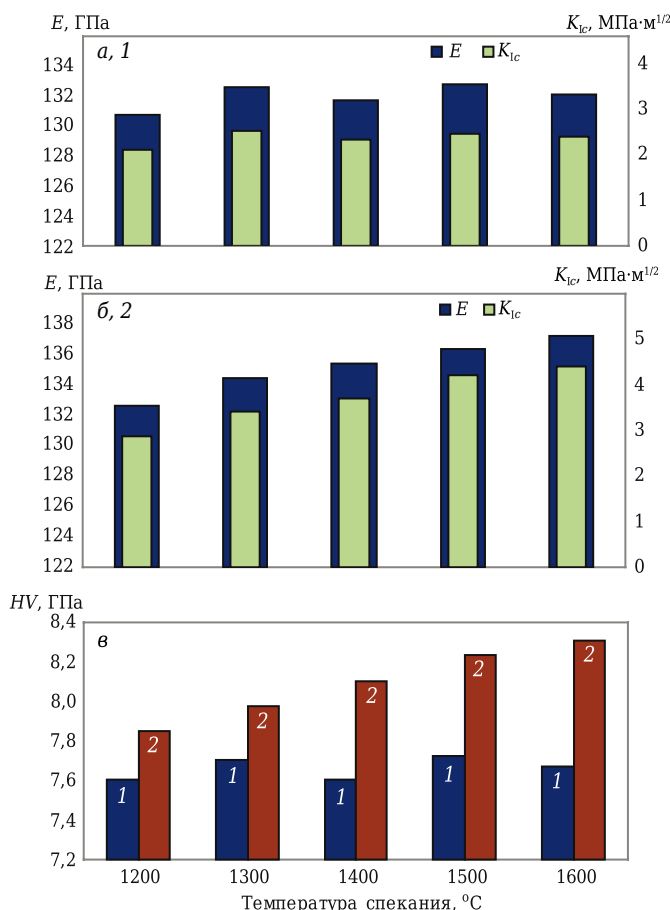


Рис. 7. Изменение E , K_{Ic} (а, б) и HV (в) образцов, содержащих добавку W (1) и Mo (2), в интервале 1200–1600 °C

спекания в интервале 1200–1300 °C объясняется вязким течением муллита, диффузией β -W₂C и β -W₂B в твердой фазе (см. рис. 2, а). В свою очередь, рост спекания в диапазоне 1400–1500 °C обусловлен большей твердофазной кристаллизацией (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB и β -WC (см. рис. 2, а). Одновременно уменьшение спекания данного состава в интервале 1300–1400 °C связано с инициацией роста зерен (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, а в диапазоне 1500–1600 °C — увеличивающимся ростом зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB и β -WC (см. рис. 4), замедляющих спекание данных фаз. При этом меньший рост зерен (Zr, Ta)B, C по сравнению с ростом (Ta, Zr)C, B обусловлен более плотной структурой (Zr, Ta)B, C, в которой диффузионные процессы менее активны и меньшим влиянием роста зерен β -WB на увеличение размеров (Zr, Ta)B, C в интервале 1400–1600 °C. Большой рост зерен β -WC вызывает интенсивное увеличение размеров зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 4). Это связано с хрупкой и менее плотной структурой β -WC, вызывающей активную диффузию β -WC по границам зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B, замедляющей спекание данных фаз. В результате диффузия между зернами SiC и (Ta, Zr)C, B развивается на небольших расстояниях и активнее происходит их укрупнение.

Состав с добавкой Mo спекается в интервале 1200–1600 °C интенсивно и равномерно (рис. 5). Рост спекания до 1400 °C обусловлен вязким течением муллита, твердофазной кристаллизацией β -Mo₂C, β -Mo₂B, (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 2, б), а в диапазоне 1400–1600 °C связан с формированием мелкодисперсного состава зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -MoB, MoB₂ (см. рис. 4) и существенным влиянием уменьшения размеров зерен β -MoB и MoB₂ на снижение размеров зерен β -SiC, (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B. Однако наблюдается прирост размеров частиц β -MoC (см. рис. 4). Это обусловлено более развитой диффузией в менее плотной структуре β -MoC, чем в плотных структурах β -MoB и MoB₂.

Изменение физико-механических свойств образцов, содержащих добавку W и Mo, обусловлено спеканием соответствующих составов с данными порошками металлов в интервале 1200–1600 °C. Рост упругих свойств образца с добавкой W неоднородный, что соответствующим образом влияет на изменение K_{Ic} и HV образца в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено формированием менее равномерно и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, а), примерно монодисперсным составом зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -SiC, β -WB и β -WC в диапазоне 1400–1600 °C (см. рис. 4). Как результат, формируются менее уплотненные и укрепленные границы областей оксидно-безоксидной (см. рис. 5, а₃) и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 5, а₄, а₅) с заметным пограничным слоем кристал-

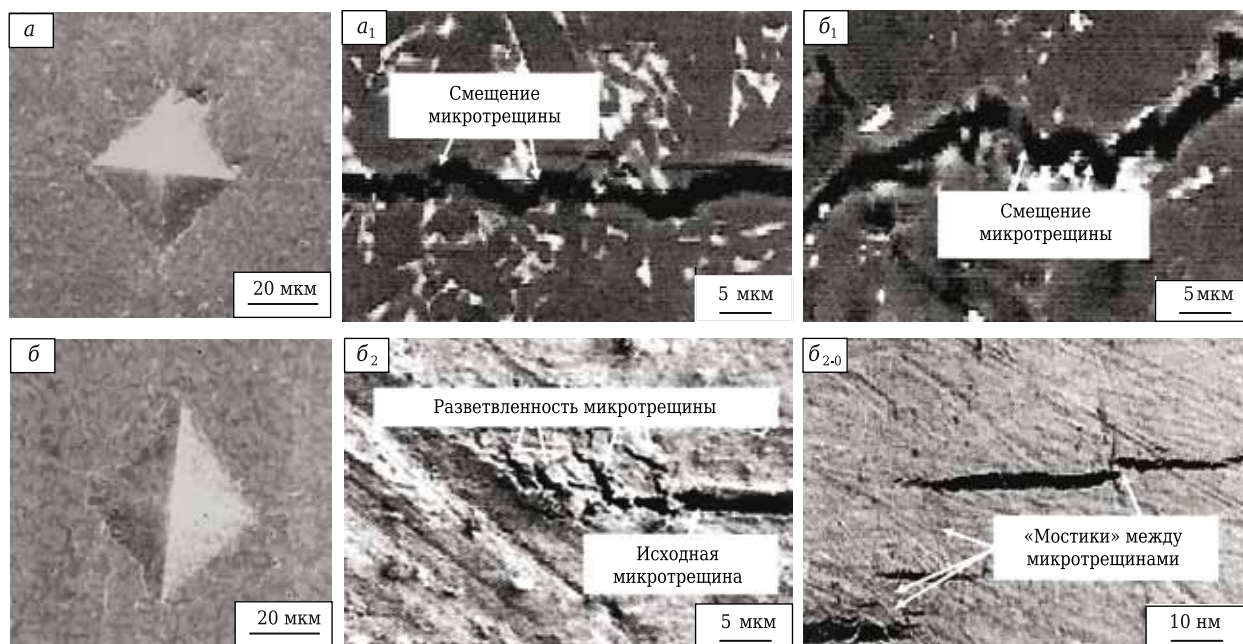


Рис. 8. Фото отпечатков вдавливания образцов составов $M20ZrB_240SiC20TaC20W$ (а-а₁) и $M20ZrB_240SiC20TaC20Mo$ (б-б₂₋₀), спеченных при 1500 °С, при измерении *HV* с указанием траекторий распространения микротрещин в образцах

лического β -WC, толщина которого составляет соответственно 1,1 (см. рис. 5, а₃), 2,6 (см. рис. 5, а₄) и 1,8 нм (см. рис. 5, а₅). Меньшая толщина β -WC объясняется активной диффузией оксидной фазы (муллита) на границе с зернами β -WB, стимулируя равномерное и полное спекание. Большая толщина β -WC обусловлена неравномерной и неполной диффузией, вызванной активным ростом зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -SiC и β -WB в твердой фазе (см. рис. 4). В результате снижается стойкость к трещинообразованию данного образца с распространением микротрещин по относительно прямолинейной траектории с незначительными участками смещения микротрещины (см. рис. 8, а, а₁) частично вдоль границ более укрепленных областей муллита – β -WB (см. рис. 5, а₃) и в основном вдоль границ наименее укрепленных областей β -SiC – β -WB, (Zr, Ta)B, C – (Ta, Zr)C, B – β -WB (см. рис. 5, а₄, а₅). Кроме того, вблизи отпечатка вдавливания заметны повреждения в виде сколов (см. рис. 8, а). Данные результаты обусловлены соответственно примерно моносистемным составом зерен вышеуказанных кристаллических фаз при 1500 °С (см. рис. 4) и хрупкостью в пограничном слое кристаллического β -WC, уменьшающих сопротивление образца действию внешней приложенной нагрузки.

Образец с добавкой Mo показывает равномерный плавный рост упругих свойств и, как результат, соответствующее увеличение значений K_{IC} и *HV*. Это объясняется формированием более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, б), полидисперсным составом зе-

рен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -SiC, β -MoB, MoB₂ и β -MoC в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4). При этом различно уплотняются и укрепляются границы областей кристаллических фаз, в частности более интенсивно муллит – β -SiC, муллит – (Zr, Ta)B, C – (Ta, Zr)C, B, β -SiC – (Zr, Ta)B, C – (Ta, Zr)C, B (см. рис. 5, б–б₂) и менее активно муллит – β -MoB – MoB₂, β -SiC – β -MoB – MoB₂, (Zr, Ta)B, C – (Ta, Zr)C, B – β -MoB – MoB₂ (см. рис. 5, б₃–б₅) с видимым пограничным слоем кристаллического β -MoC, толщина которого равна соответственно 0,95 (см. рис. 5, б₄) и 1,4 нм (см. рис. 5, б₅). Данные результаты объясняются значительным влиянием кристаллических фаз β -MoB и MoB₂ на замедление, снижение роста, стимулирование спекания зерен (см. рис. 4, б) и на уменьшение охрупчивающего эффекта менее плотного пограничного слоя кристаллического β -MoC. Как результат, данный образец характеризуется наибольшей трещиностойкостью с небольшим количеством мелких микротрещин, расположенных вблизи и вдоль границы отпечатка вдавливания, распространяющихся ограниченно по извилистой траектории (см. рис. 8, б) вдоль границ менее укрепленных областей β -SiC – β -MoB – MoB₂ и (Zr, Ta)B, C – (Ta, Zr)C, B – β -MoB – MoB₂ (см. рис. 5, б₄, б₅). Это связано с механизмами укрепления структуры через смещение и разветвленность микротрещин (см. рис. 8, б₁, б₂), различно снижающих локализацию, накопление и развитие внутренних напряжений на границах областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 5, б₄, б₅) и микротрещина – зерно. При этом структура образца наиболее укрепляется благодаря огра-

нической и на некоторых участках прерывистой разветвленности микротрещины (см. рис. 8, б₂). Это является дополнительным механизмом укрепления структуры — формирование узких и широких мостиков между микротрещинами, расположенными соответственно в поперечном и продольном направлениях относительно распространения микротрещин (см. рис. 8, б₂₋₀), по сравнению со смещением микротрещины, распространяющейся на большие расстояния и характеризующейся сплошностью (см. рис. 8, б₁). Также разветвленность микротрещины (см. рис. 8, б₂) способствует рассеиванию напряжений перед распространяющимися микротрещинами и образующимися мостиками позади микротрещин, возникающих на конце исходной микротрещины. Это определяет ограниченность и прерывистость распространения таких микротрещин.

При сравнении показателей величины R^2 образцов с добавками W и Mo заметно относительно небольшое различие данной величины (с разницей ~ 0,04), которая больше в образце, содержащем добавку Mo (рис. 9). Одновременно отклонение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} образцов с добавкой W и Mo практически одинаково в диапазоне 1200–1600 °C. Однако расположение прямых относительно друг друга различно в интервале 1200–1600 °C.

Корреляция значений свойств образца с добавкой W относительно линейной прямой идентичная при 1200, 1400 и 1600 °C в отличие от меньшей корреляции значений свойств образца относительно линейной прямой при 1300 и 1500 °C. При 1300 °C это объясняется слабо укрепленной структурой образца, содержащего хрупкие кристаллические фазы β -W₂B, β -W₂C (см. рис. 2, а), а при 1500 °C — менее равномерно и плотно спекшейся, более агломерированной и пористой микроструктурой (см. рис. 3, а), примерно монодисперсным составом зерен β -SiC, (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB в диапазоне 1400–1600 °C (см. рис. 4), менее укрепленными границами областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз с узким и широким пограничным слоем кристаллического β -WC (см. рис. 6,

a_3 – a_5), относительно прямолинейной, с множеством участков, слабо извилистой траекторией распространения микротрещин (см. рис. 8, а, а₁).

Схожее нарушение корреляции значений свойств относительно линейной прямой наблюдается в образце с добавкой Mo в интервале 1400–1500 °C. Меньшая корреляция значений свойств относительно линейной прямой при 1400 и 1500 °C объясняется небольшим ростом зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B и β -MoC (см. рис. 4), малозаметными границами областей оксидно-безоксидных, безоксидных кристаллических фаз и узким пограничным слоем кристаллического β -MoC (см. рис. 5, б–б₅). При этом корреляция значений свойств образца с добавкой Mo относительно линейной прямой существенно не влияет на показатель величины R^2 , а значит, упругие свойства и ударную вязкость в отличие от большего влияния корреляции значений свойств образца с добавкой W относительно линейной прямой на показатель величины R^2 и физико-механические свойства (см. рис. 7). Это объясняется полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), извилистой траекторией распространения и разветвленностью большего количества микротрещин (см. рис. 8, б–б₂), что в целом компенсирует вышеуказанные побочные процессы и укрепляет структуру образца с добавкой Mo. В данном образце наблюдается более точное корреляционное расположение значений свойств относительно линейной прямой в интервале 1200–1600 °C.

В то же время более точная корреляция значений свойств образцов с добавкой W и Mo относительно линейных прямых в интервале 1200–1400 °C соответственно объясняется меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данных составов. Однако большая корреляция значений свойств данных образцов относительно линейных прямых при 1600 °C по сравнению с 1500 °C обусловлена наибольшим развитием кристаллических фаз (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 2, а, б), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при максимальной температуре (см. рис. 4), эффективнее укрепляющих структуру материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние добавок порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит – ZrB₂ – β -SiC – TaC образцов. Синтезированные порошки ZrB₂, β -SiC и TaC характеризуются

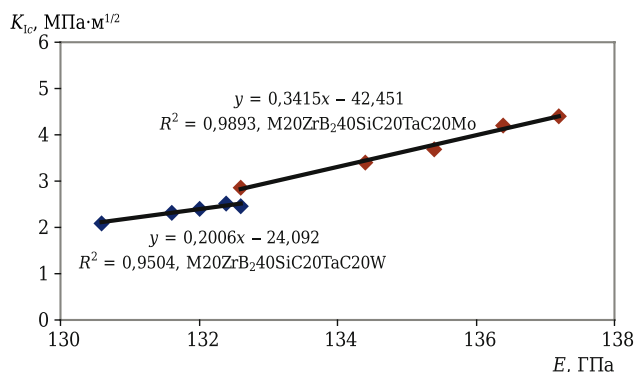


Рис. 9. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

ются соответственно интенсивной кристаллизацией ZrB_2 , β -SiC и $TaC_{\text{куб}}$.

Спеченные образцы с добавками порошков W и Mo показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -SiC, (Zr, Ta)B, C по сравнению с меньшей кристаллизацией (Ta, Zr)C, B в интервале 1200–1600 °C. Одновременно образец с добавкой W показывает более интенсивное развитие кристаллических фаз β -WC и β -WB по сравнению с меньшей кристаллизацией β -MoC и β -MoB, MoB_2 в образце, содержащем добавку Mo, в диапазоне 1400–1600 °C. Микроструктура образца с добавкой Mo при 1500 °C более равномерно и плотно спекшая-

ся, кристаллическая, содержит меньшее количество пор и слабоспекшихся участков, более укреплена на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз. Такой образец характеризуется полидисперсным составом зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C. Как результат, образец с добавкой Mo показывает равномерный рост $\rho_{\text{отн}}$ и Δl , физико-механических свойств с большими их значениями, большую стойкость к трещинообразованию с распространением микротрещин по извилистой траектории, а также большую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Hotta, M.** Spark plasma sintering of TiN – cubic BN composites / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 137–140.
2. **Silvestroni, L.** Densification of ZrB_2 - $TaSi_2$ and HfB_2 - $TaSi_2$ ultra-high temperature ceramic composites / L. Silvestroni, S. Diletta // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 6. — P. 1920–1930.
3. **Chunfeng, H.** Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC composites prepared by spark plasma sintering using $TaSi_2$ as sintering additive / H. Chunfeng, S. Yoshio, T. Hidehiko // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 2625–2631.
4. **Liu, X.** Effect of B_4C on the mechanical properties and microstructure of ZrB_2 -SiC based ceramics / X. Liu, Q. Xu, S. Zhu // Adv. Mat. Res. — 2010. — Vol. 105/106, № 2. — P. 218–221.
5. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-TiN materials by a plasma spark method and their properties / A. V. Hmelov // Refrac. Indust. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.
6. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит-TiC-TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 22–30.
7. **Zhang, X.** Effect of Y_2O_3 on microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC / X. Zhang, X. Li, J. Han, W. Han // J. All. Comp. — 2008. — Vol. 465, № 1/2. — P. 506–511.
8. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -based composites reinforced and toughened by zirconia / X. Zhang, W. Li, C. Hong, W. Han // Inter. J. Appl. Ceram. Techn. — 2008. — Vol. 5, № 5. — P. 499–504.
9. **Zhang, J.** Spark plasma sintering and characterization of WC-Co-c-BN composites / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // Eng. Mat. — 2014. — Vol. 616, № 4. — P. 194–198.
10. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC-Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // Eng. Mat. — 2014. — Vol. 591, № 3. — P. 75–78.
11. **Sugiyama, S.** Preparation of WC-WB-W₂B composites from B_4C -W-WC powders and their mechanical properties / S. Sugiyama, H. Taimatsu // Mat. Trans. — 2002. — Vol. 43, № 5. — P. 1197–1201.
12. **Anupam, P.** Development of ZrB_2 -SiC-Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / P. Anupam, M. Ragini, K. Nagarajan // J. Ceram. Soc. Jap. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.
13. **Jianxin, D.** Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C /TiC/Mo ceramic composites / D. Jianxin, S. Junlong // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 771–778.
14. **Vedant, R.** Development of ZrB_2 - B_4C -Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National Institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61. ■

Получено 16.12.19

© А. В. Хмелёв, 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

Н. К. Кириллова, Н. В. Шакурова, к. т. н. В. А. Дороганов (✉),
к. т. н. И. Ю. Морева

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

УДК 666.762.1: 666.792.32

КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА НИТРИДНОЙ СВЯЗКЕ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Изучены составы масс для получения карбидкремниевых материалов на нитридной связке, в которых в качестве исходных связующих использовали искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния. Исследовано влияние режима обжига и состава вяжущего на основные физико-механические характеристики и микроструктуру образцов после азотирующего обжига.

Ключевые слова: карбидкремниевые композиты, искусственные керамические вяжущие (ИКВ), нитридная связка.

Карбидкремниевые композиты применяют в различных областях техники, в том числе в черной и цветной металлургии, химической и керамической промышленности и др. Особенно целесообразно использовать их в цветной металлургии при производстве цинка, алюминия и других металлов. Карбидкремниевые огнеупоры представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC сцементированы связками, отличающимися по своему составу и физико-химическим свойствам от основной фазы. Особый интерес вызывают карбидкремниевые материалы на нитридной и оксинитридной связке, которые отличаются высокой устойчивостью к окислению при высоких температурах [1–3].

Карбидкремниевые огнеупоры изготавливают из формовочных систем, состоящих из полидисперсного карбидкремниевого заполнителя, тонкодисперсного порошка кремния (иногда добавляют тонкодисперсный кварцевый песок) и временной технологической связки. После формования изделия сушат и обжигают при 1400–1500 °С в среде азота [4, 5]. Одним из возможных методов получения аналогичных по свойствам карбидкремниевых материалов является технология, основанная на использовании в качестве связки искусственных керамических вяжущих (ИКВ), полученных по специальной технологии высококонцентрированных кера-

мических вяжущих суспензий (ВКВС) [6, 7]. При получении ИКВ происходит синтез высококорреакционных ультратонких частиц, которые обеспечивают формирование оптимальных межфазных границ между зернами в процессе спекания. В настоящей работе в качестве вяжущего для карбидкремниевых композитов использовали ИКВ на основе SiC и Si, которые детально были изучены в предыдущих работах [8–10].

На первом этапе были проведены исследования образцов композиционных материалов, состоящих из полидисперсного карбидкремниевого заполнителя и вяжущего на основе ИКВ SiC. Композиты формовали методом двухстороннего вибропрессования под давлением 0,1 МПа. Этот способ формования широко используется в производстве карбидкремниевых изделий различного назначения и отличается меньшей материало- и энергоемкостью. Оптимальный зерновой состав заполнителя подбирали по коэффициенту упаковки частиц [11] при вибропрессовании под давлением 0,1 МПа. Установлено, что максимальным значением коэффициента упаковки 0,59 характеризуется состав, который содержит 20 % фракции мельче 0,25 мм, 40 % 0,5–2,5 мм и 40 % крупнее 2,5 мм.

В ранее проведенных исследованиях [9, 12] было установлено, что при использовании в качестве связки суспензии на основе SiC для карбидкремниевых композитов оптимальная концентрация ИКВ составляет 55 %. При этом образцы характеризовались наилучшими физико-механическими показателями после обжига при 1300 °С в окислительной среде. Исследовали составы карбидкремниевых композитов с аналогичным содержанием вяжущего и 45 % полидисперсного заполнителя оптималь-



В. А. Дороганов
E-mail: dva-vadjik@mail.ru

ного состава. Экспериментальные образцы формировали методом вибропрессования, а затем сушили при 100–110 °С и обжигали в среде азота при 1000–1400 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. После обжига определяли основные физико-механические характеристики образцов (рис. 1). Повышение температуры азотирующего обжига до 1400 °С приводит к снижению $P_{отк}$ до 26,5–26,8 % и $\rho_{каж}$ на 1,5–2,0 %; при этом $\sigma_{сж}$ повышается, его максимальное значение 24–25 МПа. Столь низкие физико-механические показатели образцов, особенно прочность, даже при максимальной температуре обжига, свидетельствуют о незначительном образовании нитридных соединений (1,5–2,0 %) в вяжущем на основе SiC, что согласуется с исследованиями, проведенными ранее [10]. В этих исследованиях установлена высокая эффектив-

ность сочетания ИКВ на основе SiC и Si, что приводит к увеличению степени нитридации, которая способствует улучшению физико-механических характеристик материала.

В связи с вышеизложенным в дальнейшем изучали составы карбидкремниевых материалов с использованием в качестве связки ИКВ на основе SiC и Si в разном соотношении (см. таблицу). После формования и сушки образцы обжигали в среде азота при 1430 °С с выдержкой 10 ч. После обжига с помощью энергодисперсионного спектрометра было определено содержание азота в образцах различного состава (рис. 2). Повышение содержания ИКВ SiC в вяжущем приводит к снижению концентрации азота до 11,2 %. Максимальное содержание азота (22,8 %) наблюдается у составов, в которых в качестве вяжущего использовали ИКВ Si, что в 2 раза выше, чем у композитов на основе ИКВ SiC. Это свидетельствует о высокой степени нитридации композитов, заключающейся в образовании в системе нитрида и оксинитрида кремния, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Основные физико-механические характеристики карбидкремниевых композитов на основе вяжущих с разной концентрацией ИКВ SiC и Si показаны на рис. 3. С увеличением содержания ИКВ SiC при соответствующем снижении концентрации ИКВ Si в составе вяжущего $P_{отк}$ увеличивается на 10–11 % от минимального

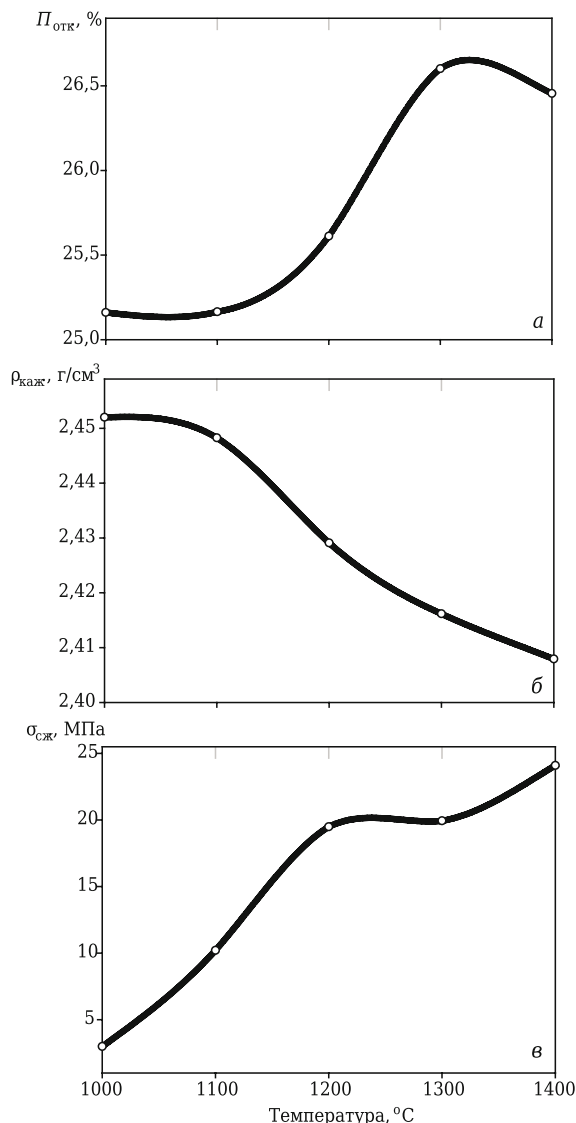


Рис. 1. Зависимости открытой пористости $P_{отк}$ (а), кажущейся плотности $\rho_{каж}$ (б) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (в) образцов карбидкремниевых композитов от температуры азотирующего обжига

Составы исследуемых композитов

Состав	Содержание вяжущего, %		Содержание заполнителя, %
	ИКВ Si	ИКВ SiC	
1	–	55,00	45,0
2	13,75	41,25	45,0
3	27,50	27,50	45,0
4	41,25	13,75	45,0
5	55,00	–	45,0

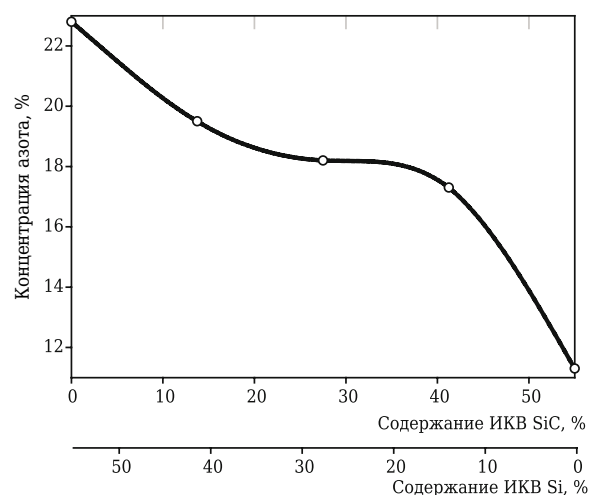


Рис. 2. Зависимость концентрации азота в образцах композита после азотирующего обжига от содержания компонентов ИКВ

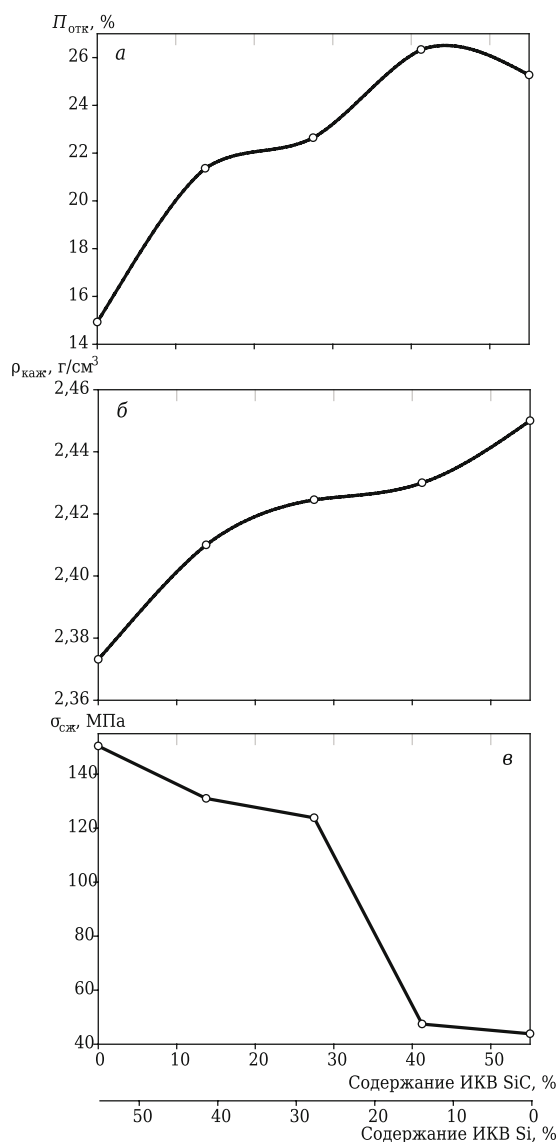


Рис. 3. Зависимости $P_{отк}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов карбид-кремниевых композитов от содержания компонентов ИКВ

значения 15 % до максимального 25–26 % (см. рис. 3, а). При этом $\rho_{каж}$ (см. рис. 3, б) незначительно повышается на 3–4 % — от 2,37 до 2,45 г/см³. Следует отметить, что $\sigma_{сж}$ (см. рис. 3, в) с ростом доли ИКВ SiC в вяжущем снижается более чем в 3 раза — от максимального значения 155 МПа до минимального 45 МПа. Столь необычный характер изменения основных физико-механических характеристик — повышение пористости при увеличении плотности образцов — свидетельствует о снижении степени нитридации материала и формировании более пористой структуры.

Микроструктуру композитов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (рис. 4). Анализ микрофотографий материалов после обжига в среде азота показал, что при повышении концентрации ИКВ SiC до 13,75 % структура материала в межзеренном пространстве характеризуется тонкодисперсным строением с широко развитыми микроволокнами нитридных соединений (см. рис. 4, составы 1, 2). При увеличении содержания ИКВ SiC до 41,25 % при соответствующем уменьшении концентрации ИКВ Si до 13,75 % (составы 3, 4) происходит незначительное укрупнение диаметра нитридных микроволокон, которые располагаются в поровом пространстве между крупными частицами заполнителя. При этом количество волокон в единице объема снижается, что способствует увеличению $P_{отк}$ и снижению $\sigma_{сж}$ композита (см. рис. 3, а, в). Использование в качестве вяжущего только ИКВ SiC приводит к существенному укрупнению структуры материала (см. рис. 4, состав 5). При этом число волокон намного сокращается со значительным увеличением их диаметра, что способствует разрыхлению структуры материала, приводящему к дальнейшему незначительному снижению $\sigma_{сж}$

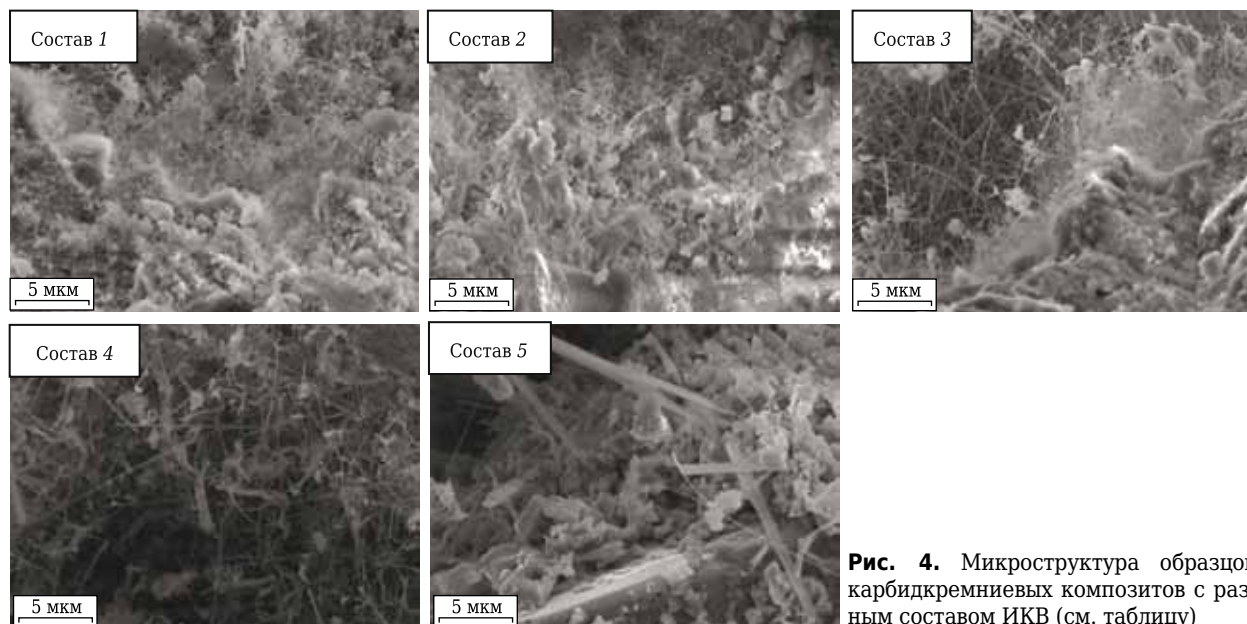


Рис. 4. Микроструктура образцов карбидкремниевых композитов с разным составом ИКВ (см. таблицу)

композита. Формирование в структуре материала микроволокон нитридных соединений существенно увеличивает эффект армирования, что значительно повышает $\sigma_{сж}$ композита при снижении его $P_{отк}$.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что для получения карбидкремниевых композитов на нитридной связке наиболее эффективным вяжущим является ИКВ Si, а также связка на основе

ИКВ Si в сочетании с незначительным (до 15 %) содержанием ИКВ SiC. Показано, что при использовании этих вяжущих можно получить карбидкремниевые композиты с ультратонкодисперсной нитридной структурой, характеризующиеся $P_{отк}$ 15–22 % и $\sigma_{сж}$ 130–155 МПа.

Работа выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — СПб. : Лань, 2017. — 344 с.
2. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
5. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 688 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетонов. Элементы нанотехнологии в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
8. **Дороганов, В. А.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.
9. **Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / V. A.

Doroganov, Yu. N. Trepalina // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.

9. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидокремниевых составов / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.

10. **Зайцев, С. В.** Искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния для карборундовых огнеупоров на нитридной связке / С. В. Зайцев, Е. А. Дороганов, В. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 25–30.

11. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LABLAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.

12. **Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.

Doroganov, V. A. Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, E. I. Evtushenko, N. A. Peretokina [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468. ■

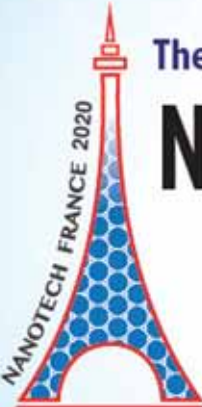
Получено 14.10.19

© Н. К. Кириллова, Н. В. Шакурова,
В. А. Дороганов, И. Ю. Морева, 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. Б. Н. Сатбаев¹, Д. Т. Н. А. Х. Нурумгалиев², К. Т. Н. Ю. И. Шишкин²,
Э. О. Аймбетова¹ (✉), Н. Т. Шалабаев¹, А. Б. Сатбаев¹

¹ Астанинский филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,
г. Астана, Республика Казахстан

² Карагандинский государственный индустриальный университет,
г. Темиртау, Республика Казахстан

УДК 546.07:542.91:666.76

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ИЗНОСОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Приведены результаты исследований получения самоспекающихся огнеупорных масс. Предложена новая технология их изготовления. Основой полученных масс являются баритсодержащие компоненты (баритовый или витеритовый концентраты). Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость и износостойкость определяют сферу их применения — изготовление огнеупорных изделий, футеровок, замазок и бетонов.

Ключевые слова: баритсодержащие компоненты, баритовый концентрат, витеритовый концентрат, металлургическое производство.

Большое разнообразие материалов с разными физическими и химическими свойствами и возможность их широкого применения вызывают необходимость выбора как наиболее подходящего материала, так и способа обеспечения защиты оборудования. Это, в свою очередь, способствует развитию производства составов огнеупорных и химически стойких материалов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств.

Вопросы технологии производства химически стойких материалов достаточно широко освещены в литературе [1–11]. Полученные на основе этих материалов изделия обладают высокой кислотоупорностью, термостойкостью и рядом положительных свойств для защиты химического оборудования. Известны исследования по разработке жаростойких, коррозионно-стойких материалов и огнезащитных композиций на основе твердых отходов алюмотермических процессов в металлургии редких элементов [12]. Существует широкий ассортимент огнеупорной продукции, а также химически стойких материалов (обычно не выдерживающих высоких температур эксплуатации), однако производств

по выпуску материалов, которые являлись бы и огнеупорными и химически стойкими, практически нет.

Теоретические основы производства огнеупорных и керамических материалов впервые были изложены академиком А. А. Байковым, который рассматривал процесс превращения порошкообразной массы в твердый кристаллический сросток как процесс перекристаллизации огнеупорного материала в жидкой фазе при определенной температуре [13]. Условия, соблюдение которых необходимо для получения качественных высокотемпературных материалов, сформулированные А. А. Байковым, следующие:

- наличие в шихте таких примесей, с которыми материал может давать расплав и может в нем растворяться;
- обжиг при температуре, обеспечивающей образование требуемого количества расплава;
- выдержка при температуре обжига в течение времени, достаточного для завершения процесса перекристаллизации.

Способ получения и состав самоспекающейся огнеупорной массы для изготовления огнеупорных изделий позволяют упростить и удешевить технологию за счет исключения трудоемкой операции прессования, уменьшения расхода электроэнергии на термообработку за счет снижения температуры до 850–900 °С и продолжительности до 15–20 мин, а также использования природного баритсодержащего сырья Республики Казахстан. Огнеупорность полученных изделий составляет 1840–1870 °С.



Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

Предложенный в работе способ получения самоспекающихся огнеупорных масс включает последовательное введение компонентов в перемешивающее устройство (при постоянном перемешивании). Полученную смесь формуют и термообработывают. Предлагаемая технология позволяет упростить и удешевить процесс, получить огнеупорные изделия с повышенной огнеупорностью.

Баритсодержащий компонент, кремнезем, алюминий, шамот фракциями мельче 10 и 10–20 мм вводят при следующем соотношении компонентов, мас. %: баритсодержащий компонент 8–30, кремнезем 25–42, алюминий 2–22, шамот фракцией мельче 10 мм 13–18, шамот фракцией 10–20 мм 13–18, вода 15–19. Баритсодержащий компонент используют, например, в виде баритового или витеритового концентратов, основное соединение в них соответственно BaCO_3 или BaSO_4 .

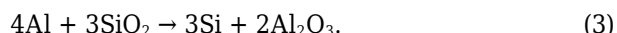
В предлагаемой технологии изготовления огнеупорных изделий реагенты вводят в перемешивающее устройство при постоянном перемешивании в определенной последовательности, что существенно влияет на качество самоспекающейся огнеупорной смеси для достижения технического результата. С целью придания массе связующих свойств первоначально смешивают баритсодержащий компонент (баритовый или витеритовый концентраты) с кремнеземом и водой 65–70 мас. % от общего ее количества, перемешивают 80–90 с. В полученную связующую массу вводят алюминий, придавая ей пластичность и однородность, создавая тем самым технологические условия для загрузки зерен шамота фракции мельче 10 мм, которая впитывается и обволакивает зерна шамота, при перемешивании 80–90 с, тем самым исключая в последующем образование трещин при термообработке, способствуя повышению огнеупорности и, следовательно, износоустойчивости огнеупоров. Шамот фракцией 10–20 мм и оставшуюся часть воды вводят с последующим перемешиванием в течение 80–90 с для повышения прочности массы до термообработки, обеспечения более легкого формования, а также для придания ей товарной (лицевой) поверхности при закладке в форму и последующей термообработке при 850–900 °С в течение 15–20 мин. Такая последовательность операций в способе изготовления огнеупорных изделий при определенном весовом соотношении реагентов самоспекающейся огнеупорной массы позволяет при термообработке получить изделия повышенной огнеупорности (1840–1870 °С), упростить и удешевить процесс, исключив трудоемкую операцию прессования, снизив расход электроэнергии и время на термообработку, что способствует снижению продолжительности технологического процесса в целом.

Самоспекающаяся огнеупорная масса для изготовления огнеупорных изделий самовоспламеняется при 850–900 °С. Самоспекание массы происходит за счет экзотермических реакций между окислителями, баритсодержащим компонентом кремнеземом и восстановителем – алюминием в течение 15–20 мин. Наполнителями являются шамот и кремнезем. Нагрев печи для термообработки массы ниже 850 °С не создает условий для самоспекания массы. Повышать температуру более 900 °С нет необходимости из-за опасности самовоспламенения и самоспекания массы, эффект действия температуры с ее повышением не возрастает, а только увеличивает расход электроэнергии.

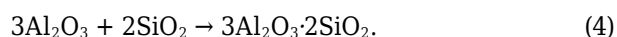
Продолжительности термообработки менее 15 мин недостаточно для экзотермических реакций самоспекания, изделия не приобретут высокой огнеупорности и прочности. Продолжительность более 20 мин нецелесообразна, поскольку качество изделий не улучшается.

Выбор баритового или витеритового концентратов и кремнезема обусловлен необходимостью придания экзотермической смеси вяжущих свойств при затворении водой и способности самоспекания при термообработке, придавая синтезированному материалу высокую огнеупорность. Алюминий в выбранном диапазоне является восстановителем, что обусловлено его активностью при окислении, в результате чего получается высокотемпературный оксид, а также придает пластичность огнеупорной массе при ее изготовлении, что необходимо при введении зерен шамота. В качестве наполнителя используются шамот и кремнезем для повышения прочности огнеупорной массы при ее изготовлении, обеспечения более легкого формования и придания ей товарной поверхности, регулирования температуры самоспекания за счет разбавления продуктом горения.

Обязательным условием получения огнеупорного материала является его самоспекание [13–20]. Реакция самоспекания происходит при экзотермическом взаимодействии восстановителя с окислителями. Сульфат или карбонат бария, присутствующие соответственно в баритовом или витеритовом концентратах, вступают в реакции с алюминием с большим выделением тепла, придавая экзотермической смеси совместно с кремнеземом связующие свойства при начальном твердении массы в процессе ее приготовления для формования:



Образующийся Al_2O_3 взаимодействует с SiO_2 :



Одновременно образованные соединения по реакциям (1)–(4) $BaO \cdot Al_2O_3$ и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, обладающие высокими температурой плавления и прочностью, спекают шамотные зерна, придавая им высокую огнеупорность. Реакции (1)–(4) сильно экзотермичны, продукты горения получаются в расплавленном состоянии, поэтому в состав огнеупорной массы вводят наполнитель шамот, который не только скрепляет огнеупорную массу, придавая ей прочность при формовании до термообработки и товарную поверхность, но и играет роль разбавителя реагентов, снижая температуру спекания смеси до температуры твердых продуктов спекания. При этом получается прочный огнеупорный материал. Температура спекания экзотермической смеси с наполнителем колеблется в пределах 850–1850 °С. Кремнезем, входящий в состав огнеупорной массы, кроме функции окислителя выполняет также функцию наполнителя, являясь одновременно с шамотом регулятором режима спекания.

Соотношение компонентов определено экспериментально, отклонение от него приводит к ухудшению качества конечного продукта. При содержании компонентов ниже указанного в эксперименте огнеупорный состав массы не спекается, не происходит экзотермических реакций, необходимых для получения огнеупорного материала, что ведет к потере качества. При содержании компонентов выше указанного температура самоспекания повышается до температуры плавления, огнеупорная масса размягчается, деформируется, что приводит к нарушению целостности огнеупорного изделия.

В экспериментах (см. таблицу) в качестве сульфата бария использовали баритовый концентрат Карагайлинского месторождения следующего состава, мас. %: $BaSO_4$ 80, SiO_2 7,5, Pb 0,15, Zn 0,1; дисперсность — менее 20 мкм. В качестве карбоната бария использован витеритовый концентрат следующего состава, мас. %: $BaCO_3$ 90,5, Fe_2O_3 4,5, SiO_2 3,7, примеси — остальное: дисперсность — менее 20 мкм. Также использовали алюминий марки ПА-4 дисперсностью менее 100 мкм, кремнезем состава (мас. %):

SiO_2 97, Al_2O_3 1, Fe_2O_3 0,2, остальное — примеси; дисперсность — менее 50 мкм. Шамот фракцией мельче 10 и 10–20 мм имел следующий состав, мас. %: SiO_2 53, Al_2O_3 44, Fe_2O_3 2, остальное — примеси.

Согласно [21, 22] готовили самоспекающуюся огнеупорную массу путем подачи в воду порошкообразных сухих компонентов при постоянном перемешивании, но в определенном временном режиме каждой операции. Причем сначала вводили воду (65–70 мас. % от общего ее количества), одновременно баритосодержащий компонент и кремнезем, затем алюминий, после чего фракцию шамота мельче 10 мм, оставшуюся часть воды и в последнюю очередь шамот фракции 10–20 мм. Полученную огнеупорную массу закладывали в форму размером 230×115×65 мм и подвергали термообработке при 850–900 °С в течение 15–20 мин.

Огнеупорная масса № 1. Для изготовления 100 кг огнеупорной массы при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 10,5 кг воды (70 % от общего ее количества 15 кг), затем одновременно подавали 17 кг баритового концентрата и 27 кг кремнезема при перемешивании 80 с, после этого вводили 7 кг алюминия и снова перемешивали 80 с, после чего добавляли шамот 17 кг фракции мельче 10 мм и после 80 с перемешивания вводили оставшиеся 4,5 кг воды (30 % от общего ее количества) и шамот 17 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 80 с.

Огнеупорная масса № 2. Для изготовления 100 кг огнеупорной массы при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 10,5 кг воды (70 % от общего ее количества 15 кг), затем одновременно загружали 24 кг витеритового концентрата и 27 кг кремнезема при перемешивании 90 с, после этого вводили 8 кг алюминия и вновь перемешивали 90 с, после чего добавляли шамот 13 кг мельче 10 мм и после 90 с перемешивания заливали оставшиеся 4,5 кг воды (30 % от общего ее количества) и загружали шамот 13 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 90 с.

Состав самоспекающейся огнеупорной массы и результаты испытания полученного огнеупорного материала

Состав	Содержание, мас. %							Химическая стойкость, %	Огнеупорность, °С
	баритосодержащий компонент		кремнезем	алюминий	шамот фракции, мм		вода		
	баритовый концентрат	витеритовый концентрат			мельче 10	10–20			
1	17	–	27	7	17	17	15	95,2	1870
2	–	24	27	8	13	13	15	94,5	1870
3	8	–	42	5	13	13	19	93,1	1870
4	24	–	25	2	17	17	15	96,0	1840
5	14	–	29	5	17	17	18	95,4	1850
6	21	–	29	8	13	14	15	96,1	1870
7	8	–	39	12	13	13	15	92,7	1870
8	30	–	25	3	13	14	15	97,5	1840
9	–	17	25	7	18	18	15	95,2	1870

Огнеупорная масса № 3. Для изготовления 100 кг огнеупорной смеси при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 12,35 кг воды (65 % от общего ее количества 19 кг), затем одновременно подавали 8 кг баритового концентрата и 42 кг кремнезема при перемешивании 85 с, после этого вводили 5 кг алюминия и опять перемешивали 85 с, после чего добавили шамот 13 кг фракции мельче 10 мм и после 85 с перемешивания вводили оставшиеся 6,65 кг воды (35 % от общего ее количества) и шамот 13 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 85 с.

Приготовленные огнеупорные массы использовали для изготовления огнеупорных изделий. Из массы в 100 кг формовали 27 изделий весом 3,7 кг, размером 230×115×65 мм и термообработывали в электропечи объемом 1,5 м³. После достижения в печи определенной температуры (850 °С — для массы № 1, 900 °С — для массы № 2, 875 °С — для массы № 3) происходит самоспекание экзотермической смеси в течение определенного времени (20 мин — для массы № 1, 15 мин — для массы № 2, 18 мин — для массы № 3). Затем кирпичи извлекали из печи, охлаждали и испытывали на огнеупорность. Для этого на образец кирпича в 3–5 мм от его торца, где внутри кирпича находится термopара, подают пламя газовой горелки до 2000 °С и по его оплавлению определяют температуру огнеупорности, в приведенном примере она составила 1870 °С.

Составы 4–6 готовили следующим образом: баритсодержащий компонент с кремнеземом и водой перемешивали (65 % от всей ее массы) в

течение 80 с, затем добавляли алюминий и дополнительно массу перемешивали еще 80 с, после чего добавляли шамот фракции мельче 10 мм и перемешивали еще 90 с. После добавляли шамот фракции 10–20 мм и оставшуюся часть воды (35 % от всей ее массы), после всю массу подвергали окончательному перемешиванию в течение 90 с. Термообработку готовой массы проводили при 850 °С продолжительностью 20 мин.

Составы 5–9 (см. таблицу) постоянно перемешивали в процессе приготовления: баритсодержащий компонент с кремнеземом и 70 % воды от общего ее количества в течение 80 с, с добавкой алюминия 80 с, затем с шамотом фракции мельче 10 мм 90 с и с оставшейся частью воды и шамотом фракции 10–20 мм 90 с. Термообработку готовой массы проводили при 900 °С и продолжительности 15 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самоспекающаяся огнеупорная масса и изготовленные из нее изделия обладают высокими показателями по химической стойкости и огнеупорности. Предложена новая энергосберегающая, более дешевая и упрощенная, менее продолжительная технология изготовления огнеупорных изделий огнеупорностью 1840–1870 °С, при экономии электроэнергии за счет снижения температуры и продолжительности термообработки ввиду самоспекания массы при 850–900 °С и длительности 15–20 мин. Для получения указанной массы использовали дешевое баритсодержащее сырье Республики Казахстан.

Библиографический список

1. **Марконренков, Ю. А.** Разработка технологии термо-химстойких материалов на основе оксидных систем : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 1999. — 39 с.
2. **Айтымбетов, Н. Ш.** Разработка ресурсосберегающих технологий получения новых материалов на основе алюминатных и алюмосиликатных систем : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 1999. — 39 с.
3. **Нурбеков, Т. Ж.** Технологические покрытия и кислотостойкие эмали на основе вторичных ресурсов и недефицитных материалов Казахстана для защиты металлов и сплавов : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.11. — Шымкент, 1997. — 46 с.
4. **Ниязбекова, Р. К.** Теоретические основы создания композиционных материалов из отходов промышленности : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.11. — Шымкент, 2006. — 37 с.
5. **Адырбаева, Т. А.** Разработка технологии производства кислотоупорной керамики на основе минерального сырья и отходов промышленности Южного Казахстана : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Шымкент, 2002. — 17 с.
6. **Кабылова, А. Р.** Химически стойкие керамические материалы на основе алюмосиликатного сырья

Восточного Казахстана : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 2002. — 131 с.

7. **Райвич, А. И.** Химически стойкие композиционные материалы и защитные покрытия на основе промышленных отходов : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Шымкент, 1997. — 22 с.

8. **Баялиева, Г. М.** Силикат-натриевое композиционное вяжущее на основе техногенного сырья для жаростойкого бетона : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.11. — Алматы, 2006. — 22 с.

9. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. В 10 т. Т. 10. Инновация: идея, технология, производство ; 2-е изд., доп. ; под. ред. А. А. Жарменова. — Алматы, 2008. — С. 153–171.

10. **Жугинисов, М. Т.** Комплексное применение техногенного сырья в технологии ситаллов / М. Т. Жугинисов, Г. М. Баялиева // Наука и образование Южного Казахстана. Сер. Строительство и строительные материалы. — 2000. — № 5 (6). — С. 82–84.

11. **Словиковский, В. В.** Повышение эксплуатационной стойкости футеровок тепловых агрегатов : автореф. ... канд. техн. наук. — Алматы, 1994. — 24 с.

12. **Жарменов, А. А.** Использование отходов электрометаллургического производства для получения

защитных композиционных материалов / А. А. Жарменов, С. К. Мырзалиева, Э. О. Аймбетова // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 6–10.

13. **Байков, А. А.** Собрание трудов. В 5 т. Т. 4 : Труды по металлургии цветных металлов / А. А. Байков ; АН СССР. — М., Л. : Изд-во АН СССР, 1949. — 307 с.

14. **Мержанов, А. Г.** Физическая химия. Современные проблемы / А. Г. Мержанов. — М. : Химия, 1983. — С. 6–14.

15. **Кажикенова, С. Ш.** Теоретические аспекты создания высокоэффективных огнеупорных материалов на основе технологии СВС / С. Ш. Кажикенова, О. А. Нуркенов, Б. Н. Сатбаев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 30–36.

Kazhikenova, S. Sh. Theoretical aspects of the creation of highly efficient refractories on the basis of SHS technology / S. Sh. Kazhikenova, O. A. Nurkenov, B. N. Satbaev // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 55–60. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11148-011-9365-2>.

16. **Жарменов, А. А.** Разработка огнеупорных материалов, получаемых по технологии СВС / А. А. Жарменов, С. Ш. Кажикенова, О. А. Нуркенов, Б. Н. Сатбаев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 40–48.

Zharmenov, A. A. Development of refractory materials prepared by SHS technology / A. A. Zharmenov, S. Sh. Kazhikenova, O. A. Nurkenov, B. N. Satbaev //

Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 294–302. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11148-011-9418-6>.

17. **Калинин, П. И.** Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов / П. И. Калинин, Ю. В. Цветков. — М. : Наука, 1981. — С. 50.

18. **Подергин, В. А.** Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов / В. А. Подергин, М. А. Корчагин. — М. : Наука, 1981. — С. 63.

19. **Левицкий, В. А.** Физическая химия окислов металлов / В. А. Левицкий, С. Г. Попов, Я. И. Герасимов. — М. : Наука, 1981. — С. 88.

20. **Кубашевский, О.** Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Олкокк. — М. : Металлургия, 1982. — 169 с.

21. **А. с. СССР 1369211** / Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилов, А. Н. Леонов, Б. Н. Сатбаев / 1986.

22. **А. с. СССР 100789** / Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилов, Б. Н. Сатбаев и др. / 1989. ■

Получено 04.12.19

© Б. Н. Сатбаев, А. Х. Нурумгалиев,
Ю. И. Шишкин, Э. О. Аймбетова,
Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев, 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. М. Ю. Бабкин, к. т. н. С. И. Боровик (✉), к. т. н. А. И. Солдатов

ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), г. Челябинск, Россия

УДК 66.046.44

ЗАВИСИМОСТЬ УПРУГОСТИ ОБОЖЖЕННОЙ ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ ОТ СТЕПЕНИ ЕЕ УПЛОТНЕНИЯ

Исследовано влияние плотности холоднонабивной подовой массы на динамический модуль упругости обожженной массы. Установлено, что анализ кривых модуля упругости позволяет определить область оптимального уплотнения подовой массы, в которой она имеет уровень механических свойств, сравнимый с подовыми блоками.

Ключевые слова: упругость материала, динамический модуль упругости, холоднонабивная подовая масса, обжиг.

Производство материалов и изделий с применением углеродного связующего — углеродсодержащих огнеупоров, графитированных электродов, холоднонабивной подовой массы — предусматривает проведение их термической обработки (обжиг) для придания прочности и формирования структуры материала.

В процессе обжига в связующем протекают процессы, связанные со структурными превращениями (деструкция, полимеризация, карбонизация), которые зависят от температурно-временных параметров процесса (скорости проведения обжига, продолжительности, конечной температуры), свойств исходной массы, предварительного ее уплотнения и т. д. Отклонения параметров процесса от оптимальных могут привести к напряженно-деформированному состоянию материала, образованию трещин и дефектов, которые выявляются только на готовых изделиях или в процессе эксплуатации.

Процессы образования трещин и дефектов в материале, а также формирование структуры углеродного каркаса кокса при карбонизации определяются упругостью материала (свойством материалов и изделий восстанавливать форму и объем после прекращения воздействия термического напряжения). В процессе трещинообразования важным является не сам факт образования трещины, а именно момент ее зарождения и условия, которые приводят к такому результату, поэтому, контролируя упругость материала в процессе термической нагрузки,

можно проследить структурно-прочностные изменения материала и спрогнозировать его прочностные свойства [1, 2].

Количественной характеристикой упругих свойств материалов служит модуль упругости E , который может быть статическим или динамическим. При воздействии высоких температур определение статического модуля упругости затруднительно, поэтому для оценки формирования структурно-прочностных свойств материалов используют динамический модуль упругости, определяемый по акустическим параметрам материала, который является информативным оценочным показателем, позволяющим оценить структурно-прочностные изменения в пеке-связующем в процессе термической нагрузки.

Катодная подина алюминиевого электролизера состоит из большого количества обожженных углеродных блоков, для соединения которых используется холоднонабивная подовая масса (ХНПМ). В период подготовки электролизера к эксплуатации проводится предварительный обжиг подины с целью карбонизации массы в межблочных швах для придания монолитности углеродной подины. Проведено исследование изменения в процессе обжига упругости ХНПМ, применяемой в межблочных швах катодной подины алюминиевого электролизера.

Нарушение монолитности связано с расстрескиванием подины, которое может происходить как по телу самого подового блока, так и по объему холоднонабивной подовой массы. Последний вариант является более вероятным, так как связан с возможными отклонениями в технологии укладки блоков и набивке массы, которая осуществляется ручной пневмотрамбовкой и контролируется визуально, а также со свойствами самого блока и используемой подовой массы.



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

Цель настоящей работы — определение зависимости изменения динамического модуля упругости E ХНПМ в процессе обжига от степени уплотнения подовой массы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки состояния подовой массы разной степени уплотнения в процессе обжига определяли E в интервале 20–900 °С методом ультразвукового контроля.

Исследовали ХНПМ, изготовленные по ТУ 1914-071-05785218-99 «Масса углеродная подовая (холоднонабивная)» и ТУ 48-12-57-89 «Масса холоднонабивная для алюминиевых электролизеров», с применением пластифицированного каменноугольного пека в качестве связующего. Из подовой массы ручным динамическим способом в глухую матрицу прессовали цилиндрические образцы диаметром 50 мм разной плотности в диапазоне 1,47–1,65 г/см³. Учитывая, что кажущаяся плотность ХНПМ у разных производителей может колебаться в пределах от 1,41 до 1,60 г/см³, максимальная кажущаяся плотность, до которой удалось уплотнить массу, составила 1,65 г/см³. После выдержки при комнатной температуре не менее 1 сут образцы обжигали при температуре до 900 °С, скорость нагрева 3 °С/мин.

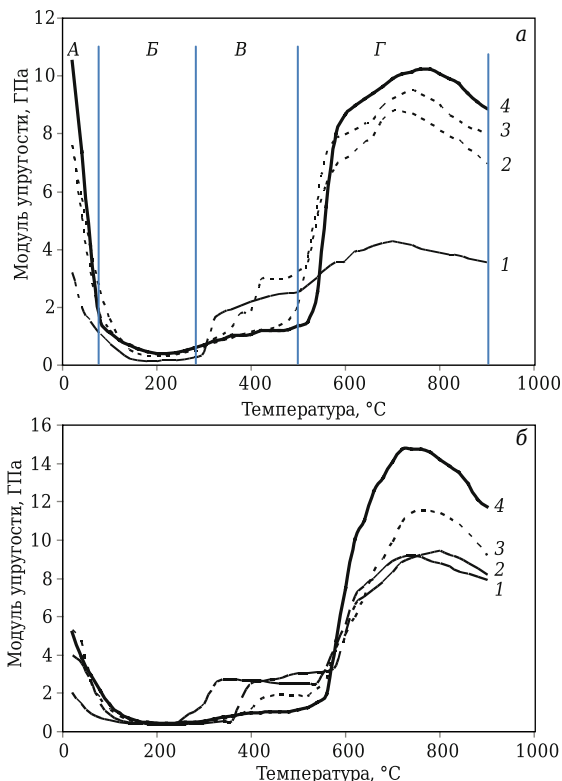
В процессе обжига измеряли время прохождения ультразвука в поперечном (диаметральном) направлении сквозным способом прозвучивания образца. Ввод в образец и прием прошедших через него ультразвуковых колебаний осуществляли керамическими стержневыми волноводами. Время прохождения ультразвука определяли с помощью ультразвукового прибора УК-14П на частоте ультразвуковых колебаний 60 кГц с относительной погрешностью не более ±1,0 % [3]. Динамический модуль упругости E , ГПа, рассчитывали по формуле:

$$E = (C/1000)^2 \cdot d_k,$$

где C — скорость ультразвука, $C = (L/(t_1 - t_2)) \cdot 10^3$, м/с; L — база прозвучивания (размер образца в направлении прозвучивания), мм; t_1 — время прохождения ультразвука, мкс; t_2 — время прохождения (задержка) в звуководах, мкс; d_k — кажущаяся плотность образца, г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости E подовой массы в процессе обжига показаны на рисунке. Обжиг подовой массы, наполнителем которой являются углеродные компоненты, а связующим — пластифицированный каменноугольный пек, сопровождается процессом карбонизации пека-связующего. Так как пек играет роль связующего между зёрнами наполнителя, то структурные преобразования, протекающие в нем при обжиге, будут оказывать влияние на прочность



Температурные зависимости E подовых масс при разной плотности набивки, г/см³: 1 — 1,47; 2 — 1,55; 3 — 1,60; 4 — 1,65; а — подовая масса, изготовленная по ТУ 1914-071-05785218-99; б — подовая масса, изготовленная по ТУ 48-12-57-89

обожженной массы и определять условия прохождения акустических колебаний [4]. Следовательно, величина скорости ультразвука и E будут определять упруго-прочностные свойства пека-связующего и подовой массы в целом.

На начальной стадии обжига до 100 °С (стадии размягчения связующего) происходит снижение E . Это обусловлено изменением реологического состояния массы, связанного с ослаблением межмолекулярных связей и разрушением надмолекулярной структуры пека-связующего, и приводит к снижению вязкости и механической прочности массы.

При 130–140 °С пек-связующее переходит в вязко-пластичное состояние [4] и при дальнейшем нагреве до 250 °С вязкость и прочность массы снижаются. При этом E достигает своего минимума 0,2–0,3 ГПа (см. рисунок).

При 250–270 °С начинается процесс поликонденсации пека, в результате которого в изотропной среде зарождаются центры жидкокристаллической среды — мезофазы (конденсированных ароматических агрегатов). Этот процесс сопровождается выделением летучих продуктов и протеканием реакций поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Появление центров мезофазы и их дальнейший рост приводят к некоторому повышению E с ростом температуры до 350 °С. При дальнейшем нагреве, вследствие роста жидкокристаллических центров (образование сфер мезофазы), происходит повышение E , который может достигать локального максимума при 460–480 °С. В этом интервале температур происходит инверсия фаз, так как количество мезофазы в изотропной среде достигает достаточно высокой концентрации (до 50 %), и переход от изотропной фазы к анизотропной жидкокристаллической [4, 5]. При дальнейшем нагреве до 520 °С происходит рост и слияние сфер мезофазы, т. е. образование сплошной жидкокристаллической матрицы. При этом E остается почти постоянным или может незначительно снижаться.

На следующем этапе нагрева 520–580 °С в результате перехода мезофазы в твердокристаллическое состояние (полукокс) E резко возрастает и при дальнейшем нагреве плавно достигает максимального значения в интервале 700–800 °С, где завершается превращение связующего из полукокса в кокс. Образец обожженной подовой массы при этом достигает наибольшей прочности.

Таким образом, температурный диапазон изменения E при обжиге подовой массы может быть разделен на следующие основные стадии (см. рисунок, а): размягчение и плавление пека (связующего) — участок А, формирование мезофазы — участок Б, образование пекового полукокса — участок В и превращение его в кокс — участок Г.

Сравнительный анализ кривых изменения E ХНПМ в процессе обжига (см. рисунок) показывает, что по мере увеличения плотности набивки от 1,47 до 1,65 г/см³ увеличивается E обожженной подовой массы и наблюдаются закономерности в поведении кривых. В интервале 300–500 °С с увеличением плотности набивки ширина ступени (уступа) уменьшается, перегиб на кривой исчезает и кривая приобретает пологий характер. В интервале 500–600 °С рост E происходит скачкообразно и восходящая кривая становится более крутой. В интервале 700–800 °С отмечена тенденция смещения абсолютного максимума E в сторону более высоких температур.

Объяснить установленные закономерности можно динамикой процесса выделения летучих продуктов в процессе карбонизации, которая зависит от плотности исходной массы. Так как в процессе уплотнения верхняя часть поверхностного слоя межблочного шва имеет более плотную (низкопористую) структуру, а внутренняя часть менее плотную, то в процессе обжига массы при карбонизации связующего происходит расширение газа во внутренних закрытых порах, что приводит к значительному росту давления внутри таких пор. С ростом температуры

обжига происходит значительный рост давления газа во внутренних порах, который усугубляется выделением летучих компонентов из связующего. Далее происходит резкий прорыв разогретых газов в атмосферу.

Для массы с менее плотной набивкой такой прорыв летучих продуктов из внутренних слоев происходит раньше, чем у массы, имеющей более высокую плотность. В результате на кривой, отражающей зависимость модуля упругости от температуры, появляется ступень (см. рисунок, а, участок В), расположенная параллельно оси температур, момент появления которой характеризует сопротивление массы выходу продуктов деструкции. Для более плотной массы появление ступени сдвинуто в область более высоких температур, так как требуется больше энергии для выхода летучих компонентов из пор наружу. Протяженность этой ступени зависит от плотности массы и характеризует временной период выделения из внутренних слоев летучих продуктов. При плотности набивки 1,60 г/см³ и выше явно выраженная ступень приобретает пологий вид и практически исчезает.

Так как скорость ультразвука в газах меньше, чем в твердых материалах, то выделение газообразных продуктов в процессе карбонизации образцов ХНПМ приводит к росту скорости ультразвука и, соответственно, росту E . На рисунке, а в зоне В видно, что значения E у образцов с меньшей плотностью прессования выше, чем у образцов с высокой плотностью прессования. Данный факт объясняется тем, что в образцах с меньшей плотностью прессования выделение газообразных продуктов происходит быстро (скачкообразно), что приводит к резкому росту скорости ультразвука и E по сравнению с более плотными образцами.

Чем плотнее масса и больше временной период выхода летучих продуктов, тем меньше скорость процессов поликонденсации и термодеструкции с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. При этом увеличивается глубина превращения пека-связующего (накопление полициклических углеводородов и гетероатомных органических соединений) с образованием кристаллической структуры кокса высокой прочности [6].

Таким образом, можно заключить, что при набивке подины массу следует уплотнять до плотности, при которой локальный максимум (ступенька-уступ) в интервале 300–500 °С исчезает (участок В), а отсутствие ступени на температурных кривых зависимости E можно считать оценочным критерием для оптимального уплотнения холодно-набивной подовой массы.

Следует отметить, что в области оптимального уплотнения (1,60–1,65 г/см³) E обожженной массы имеет максимальное значение (см. рисунок), что подтверждается линейной зависимо-

стью механических свойств обожженной массы от плотности набивки [2].

Анализ температурных кривых зависимости E показал, что для подовой массы точкой перехода к области оптимальных физико-механических свойств является плотность набивки 1,60–1,65 г/см³. При меньшей степени уплотнения подовой массы не достигается требуемый уровень модуля упругости и, соответственно, прочность обожженного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость упругости обожженной холоднонабивной подовой массы от степени ее уплотнения. При определении оптимального уплотнения холодно-набивной подовой массы необходимо учитывать динамику изменения кривой E в диапазоне 300–500 °С. В данном температурном интервале протекают процессы об-

разования пекового полукоккса и критерием его прочностной оценки может служить E .

Плотность набивки подовой массы определяет уровень физико-механических свойств обожженной массы: чем выше плотность набивки подовой массы, тем выше скорость ультразвука, E и прочность массы после обжига.

Анализ температурных зависимостей E , полученных при обжиге образцов углеродной подовой массы, позволил определить диапазон ее оптимального уплотнения 1,60–1,65 г/см³. В этом диапазоне уплотнения подовая масса приобретает физико-механические свойства, сопоставимые со свойствами подовых блоков.

Изменение механических свойств обожженной подовой массы с увеличением плотности набивки необходимо учитывать при подборе подовых блоков для формирования катодной подины алюминиевого электролизера.

Библиографический список

1. **Бабкин, М. Ю.** Исследование напряженно-деформированного состояния углеродной подины алюминиевого электролизера при обжиге / М. Ю. Бабкин, Г. М. Михайлюк // *Алюминий Сибири* – 2005 г. ; сб. науч. статей. — Красноярск : Бона Компани, 2005. — С. 242–245.
2. **Бабкин, М. Ю.** Исследование взаимосвязи скорости ультразвука с плотностью холоднонабивной подовой массы / М. Ю. Бабкин, Г. М. Михайлюк, Н. В. Негуторов // *Цветные металлы*. — 2003. — № 2. — С. 63–67.
3. **Клюев, В. В.** Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий : справочник. Т. 2 / В. В. Клюев. — М. : Машиностроение, 1976. — 327 с.
4. **Михайлюк, Г. М.** Исследование температурной зависимости амплитуды ультразвуковых колебаний ка-

менноугольного пека в процессе его плавления / Г. М. Михайлюк, Н. В. Негуторов, В. И. Бондарчук // *Химия твердого топлива*. — 1992. — № 2. — С. 113–115.

5. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек: получение, переработка, применение / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М. : Metallurgia, 1981. — 208 с.

6. **Харлампович, Г. Д.** Технология коксохимического производства / Г. Д. Харлампович, А. А. Кауфман. — М. : Metallurgia, 1995. — 384 с. ■

Получено 23.10.19

© М. Ю. Бабкин, С. И. Боровик,
А. И. Солдатов, 2019 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. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **М. А. Волосова**

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

УДК 666.3:539.422

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ. Часть 1

С использованием оригинальной методики исследована структура поверхностного слоя керамического изделия ВОК-71 после алмазного шлифования. Изучена кинетика изменения структуры керамики в области контактного взаимодействия при эксплуатации.

Ключевые слова: керамические изделия (КИ), поверхностный слой (ПС) керамики, разрушение керамики, область контактного взаимодействия, структурные элементы керамики, напряженно-деформированное состояние, площадка износа.

ВВЕДЕНИЕ

Под воздействием физико-химических факторов технологического и эксплуатационного характера изменяется структура поверхностного слоя (ПС) керамики, уменьшается ее сопротивляемость росту трещин, увеличивается вероятность непрогнозируемых разрушений, снижается надежность изделий [1–3]. Структура керамики изменяется как в области контактного взаимодействия с соприкасающейся деталью, так и вне этой области посредством бесконтактного воздействия эксплуатационных нагрузок [4–8].

Изменению структуры ПС керамики в области контактного взаимодействия при трении традиционно уделяется пристальное внимание, так как именно эта область порождает наибольшее число частичных или полных разрушений изделий [9–13]. Причины разрушений, связанные с изменением структуры ПС керамики вне области контактного взаимодействия, исследованы в значительно меньшей степени, а имеющиеся данные свидетельствуют о высокой сложности и стохастичности этого процесса [14]. Это не позволяет сформулировать научно обоснованные требования к финишным технологиям изготовления керамических изделий и точно прогнозировать их эксплуатационный ресурс. Результаты многолетних исследований авторов настоящей статьи позволили обоснованно подойти к решению этой актуальной задачи.

В работе поставлена цель — экспериментально изучить кинетику изменения структуры ПС керамических изделий (КИ) в разных областях контактного взаимодействия при испытаниях на резание. Результаты исследований будут опубликованы в двух частях статьи. В части 1 статьи приведены результаты исследования структуры ПС керамики после алмазного шлифования и кинетика ее изменения в области контактного взаимодействия при эксплуатации, в части 2 — вне области контактного взаимодействия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Необходимость решения специфической задачи потребовала создания методики, способной выявить и идентифицировать элементарные акты в кинетике изменения структуры ПС КИ. Разработанная методика создана на основе системы эксплуатации КИ [15], что позволило учесть влияние неоднородности структуры керамики, концентраторов напряжений, степень дефектности ПС, специфику контактного воздействия на кинетику изменения ее структуры. Выбор керамических инструментов в качестве объекта исследования обусловлен экстремальными условиями эксплуатации и малым ресурсом (не более 60 мин).

Использовали керамические режущие пластины ВОК-71 (система Al_2O_3-TiC) формы SNGN 120408 с упрочняющей фаской, аттестованные по классу точности U (ГОСТ 25003–81). Режущие пластины закрепляли в державке резца CoroTurn RC со следующей геометрией: передний угол $\gamma = -7^\circ$, задний угол $\alpha = 7^\circ$, углы в плане $\phi = \phi_1 = 45^\circ$. В испытаниях использовали две партии КИ ВОК-71 по 5 шт. в каждой. Первая



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

партия состояла из КИ ВОК-71, имеющих «бездефектный» ПС, во вторую партию включили КИ ВОК-71 с «дефектным» ПС. На поверхности этих инструментов имелись следующие дефекты (рис. 1): область локального разрушения (вырыв) 1, пора 2 и трещина 3. Все эти дефекты разных форм и размеров находились вне области контактного взаимодействия с заготовкой (стружкой), но не более 1 мм от ее границы. Из испытаний исключали КИ ВОК-71 с поверхностными дефектами в области контактного взаимодействия с заготовкой.

Испытания КИ ВОК-71 проводили при точении внешнего кольца шарикового подшипника (наружный диаметр D 130 мм, внутренний d 106 мм, ширина B 31 мм) твердостью HRC 55–59. Кольцо закрепляли на разжимной цанговой оправке, установленной в шпинделе токарного станка CU500MRD, оснащенного системой бесступенчатого регулирования оборотов главного движения. Режим испытаний: $v = 140$ м/мин, $S = 0,075$ мм/об, $t = 0,25$ мм; смазочно-охлаждающую жидкость не использовали. Время одного цикла точения (действие силовых и тепловых нагрузок на КИ) изменяли от 5 до 70 с, после чего инструмент выводили из контакта с заготовкой и охлаждали до комнатной температуры; далее следовал следующий цикл точения. Этот режим имитировал циклический характер действия контактных нагрузок. Испытания прекращали после полного разрушения КИ ВОК-71 или его частичного разрушения при ширине участка износа на задней поверхности 0,5 мм.

Размеры областей контактного взаимодействия КИ ВОК-71 с заготовкой на задней поверхности и со стружкой на передней поверхности, а также областей с измененной структурой ПС измеряли с использованием оптического микроскопа Stereo Discovery V12 Zeiss через 5 циклов точения. Структуру ПС керамики исследовали с использованием электронного сканирующего

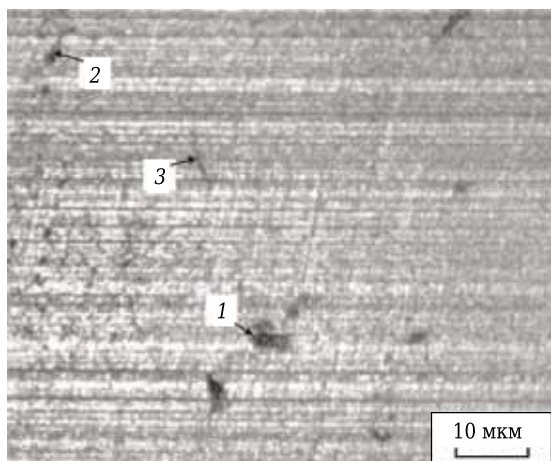


Рис. 1. Общий вид поверхности КИ ВОК-71 с поверхностными дефектами, расположенными вне области контактного взаимодействия с заготовкой

микроскопа Tescan Vega 3LMH после травли наливов обрабатываемого материала по методике [16]. Использовали трехуровневую оценку выявленных изменений в структуре ПС КИ ВОК-71 на участке размерами 0,1×0,1 мм: первый уровень до 40 % изменений, второй 41–70 %, третий 71–100 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После алмазного шлифования ПС КИ ВОК-71 является принципиально новым структурным элементом, который отсутствовал в керамике после спекания [17]. В соответствии с системным подходом этот структурный элемент, являющийся неотъемлемой частью изготовленного КИ, начинает взаимодействовать с другими структурными элементами керамики и влиять на состояние всей системы эксплуатации КИ. Исходя из этого положения, определены основные этапы исследований, касающиеся выявления взаимосвязей в рассматриваемой системе. В этой же последовательности будут проанализированы результаты выполненных исследований.

Исходная структура* ПС КИ ВОК-71

Установлено, что спеченная керамика ВОК-71 имеет высокоплотную структуру, которая характеризуется разнородностью зерен по форме и размеру (рис. 2, а). Основная фракция зерен 1 имеет неправильную форму с плоскими гранями и размеры 2–5 мкм, между которыми упакованы зерна 2 меньшего размера. Средний размер зерен несколько увеличивается к поверхности. На четко выраженных границах соседних зерен имеются единичные полости 3 вытянутой формы размерами до 0,5 мкм.

Морфология поверхности КИ ВОК-71 показана на рис. 2, б. Видно, что сглаженный морфологический рисунок поверхности сформирован выступами 4 и впадинами 5, на которых имеются углубления 6, области локального разрушения (вырывы) 7, поперечные 8 и продольные 9 трещины и продольные риски 10 от единичных микрорезов алмазными зернами. В отдельных областях поверхностные дефекты могут занимать до 7 % общей площади.

Поверхность КИ ВОК-71 покрыта пластически деформированным слоем 11 толщиной до 0,8 мкм (рис. 2, в), причем во впадинах этот слой распределен равномерно, а на выступах поверхность этого слоя имеет более развитую морфологию за счет волнообразных наплывов 12. Структура ПС КИ ВОК-71 существенно отличается от структуры спеченной керамики и состоит из нескольких четко различимых подслоев. Внешний подслой пластически деформированного слоя имеет аморфную структуру

* Структура после алмазного шлифования.

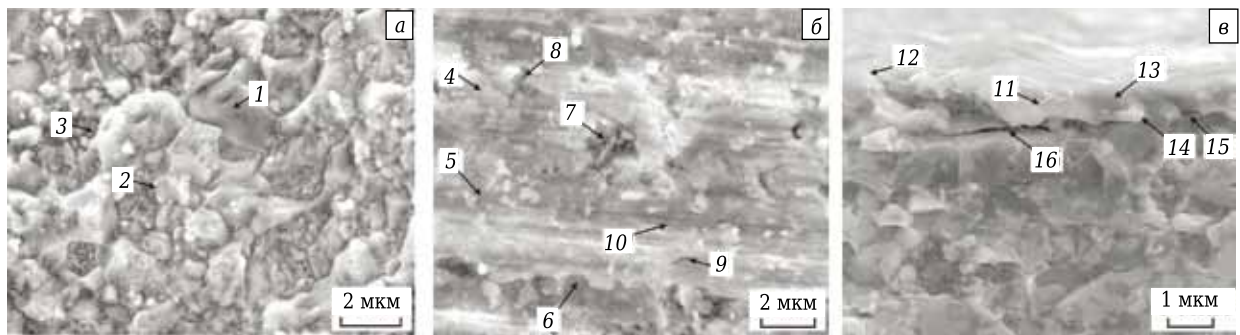


Рис. 2. Структура керамики (а), морфология рабочей поверхности (б) и структура ПС КИ ВОК-71 (в)

13, а его внутренний подслои, примыкающий к керамике, образован аморфно-кристаллической структурой 14. Толщины этих подслоев примерно одинаковы и не превышают 0,5 мкм. Между ПС и керамикой имеется переходная зона 15 толщиной не более 2 мкм, в которой обнаружены дефекты 16 разного вида (поры, вытянутые полости, трещины). Установлено, что длина трещин, образовавшихся и растущих в переходной зоне в параллельном направлении (вдоль выступов и впадин), в 2–3 раза больше, чем в поперечном (поперек выступов и впадин).

В подповерхностном слое керамики, расположенном ниже переходной зоны, обнаружена разветвленная сеть поверхностных трещин, распространяющихся во внутренний объем керамики «от поверхности». Выявлено уменьшение среднего размера зерен керамики в этом слое по сравнению с первоначальным размером за счет роста микротрещин, приводящего к их фрагментации. Этот подповерхностный дефектный слой, сформировавшийся при шлифовании, покрывает исходную структуру спеченной керамики ВОК-71.

Природа происхождения столь сложного по строению и дефектного ПС, включающего два подслоя, переходную зону и подповерхностный дефектный слой, определяется действием специфического комплекса тепловых и силовых нагрузок. Этот комплекс генерируется в области контактного взаимодействия рабочей поверхности алмазного круга с поверхностью керамики при одновременной реализации двух стохастических процессов. Первый (основной) процесс — хрупкое разрушение срезаемого припуска за счет массового внедрения алмазных зерен, перемещающихся со скоростью 30–50 м/с на глубину 100–300 мкм в поверхность керамики. При ее разрушении на траектории перемещения алмазного зерна образуются диспергированные частицы (стружка) размерами до 20 мкм. Одновременно с этим трещины, образовавшиеся при скалывании частиц, распространяются во внутренний объем керамики. Рост наиболее крупных и ветвящихся трещин приводит к об-

разованию вырывов. Второй процесс — высокоскоростное трение рабочей поверхности круга о поверхность керамики с образованием экстремально мощного источника теплоты, формирование высокой температуры, приводящей к расплавлению керамики. Алмазный круг «размазывает» этот пластичный слой керамики по хрупко разрушенной поверхности керамической заготовки, который маскирует ранее образовавшиеся поверхностные дефекты. После остывания «размазанный» слой превращается во внешний подслои пластически деформированного слоя.

Другой не менее важной особенностью в состоянии ПС КИ ВОК-71 является нестабильность его параметров; они изменяются в широком диапазоне даже в соседних областях. Главным источником этой нестабильности является рабочая поверхность шлифовального круга, состоящая из зерен 1 разных форм и размеров, стохастично распределенных по поверхности и заделанных в связку 2 на разную глубину (рис. 3). Как правило, кроме основной фракции зерен, использованной при изготовлении круга, в составе алмазных порошков содержатся побочные фракции. Морфологический рисунок рабочей поверхности алмазного круга значительно усложняется за счет попавшего шлама

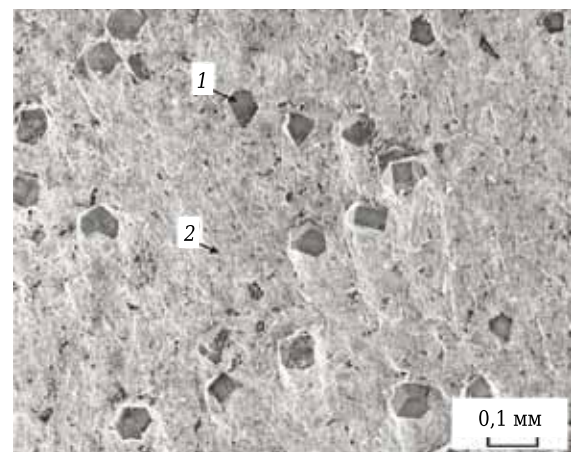


Рис. 3. Общий вид рабочей поверхности алмазного круга

в пространство между кругом и заготовкой при шлифовании. Дополнительный фактор нестабильности ПС керамики — неравномерный износ круга. Технологические возможности регулирования числа, распределения и глубины проникновения алмазных зерен в ПС заготовки в настоящее время отсутствуют.

Высокая степень развитости рабочей поверхности алмазного круга, зависящая от формы и глубины заделки единичных зерен, их износа и морфологии поверхности связки, определяет хаотичность процесса разрушения керамики перед каждым зерном, нестабильность размеров образовавшихся трещин после прохождения зерен по поверхности и существенную вариацию сил и теплоты, генерируемых единичным зерном.

Присутствие структурно неоднородного, нестабильного и дефектного ПС на КИ ВОК-71 является одной из причин их недостаточной надежности. Другие негативные последствия формирования локальной неоднородности свойств ПС на разных керамических материалах приведены в статьях [18, 19]. В частности, установлено, что шлифование керамических образцов при наиболее интенсивных режимах приводит к снижению их прочности до 12 % с одновременным увеличением разброса ее значений; выявлено также уменьшение до 25 % трещиностойкости ПС шлифованных керамических образцов по сравнению с нешлифованными.

Кинетика изменения структуры ПС КИ ВОК-71 в области контактного взаимодействия

По классификации специалистов, область контактного взаимодействия состоит из двух зон. В первой зоне реализуется контакт между задней поверхностью КИ ВОК-71 и обрабатываемой заготовкой с образованием фаски износа 1 (рис. 4, а, пунктирная линия). Как правило, на фаске износа имеются сколы 2. Во второй зоне передняя поверхность КИ ВОК-71 контактирует со стружкой с образованием лунки износа 3 (рис. 4, б, пунктирная линия). В общем случае условия

взаимодействия в этих зонах различаются, но эти различия при рассмотрении выявленных закономерностей не имеют принципиального значения. Поэтому будем считать, что эти две зоны образуют общую область контактного взаимодействия КИ ВОК-71 с заготовкой, в результате чего формируется единая площадка износа.

На площадке износа образуется налип обрабатываемого материала, который имеет важное значение в изменении структуры керамики в области контактного взаимодействия. На рис. 4, а показан налип обрабатываемого материала с вертикальными рисками, образование которого связано с тем, что область контактного взаимодействия при резании является диссипативной системой, в которой подводимая энергия поглощается ее основными элементами. В результате этого обрабатываемый материал в зоне резания сильно нагревается и его контактный слой переходит в вязко-текучее состояние. При этом внешнее трение между КИ ВОК-71 и заготовкой частично трансформируется во внутреннее трение; контактный слой обрабатываемого материала затормаживается на поверхности керамики и заполняет все имеющиеся углубления на площадке износа. Заторможенный слой играет двойную роль. С одной стороны, он выступает в качестве третьей среды между трущимися поверхностями и уменьшает трение, с другой — активизирует высокотемпературные химические процессы на поверхности керамики, а его фрагменты, заполнявшие углубления и полости, выступают в роли «клина», подводящего дополнительную энергию к поверхностным дефектам керамики.

Установлено, что площадка износа на КИ ВОК-71 образуется в результате последовательного происходящих элементарных актов разрушения керамики в локальных и постоянно обновляемых областях ПС, интенсивность которых зависит от степени дискретности контакта и условий трения. С одной стороны, эти элементарные акты являются результатом специфического напряженно-деформированного состояния ПС КИ ВОК-71, определяемого структурной неоднородностью напряжений на границах

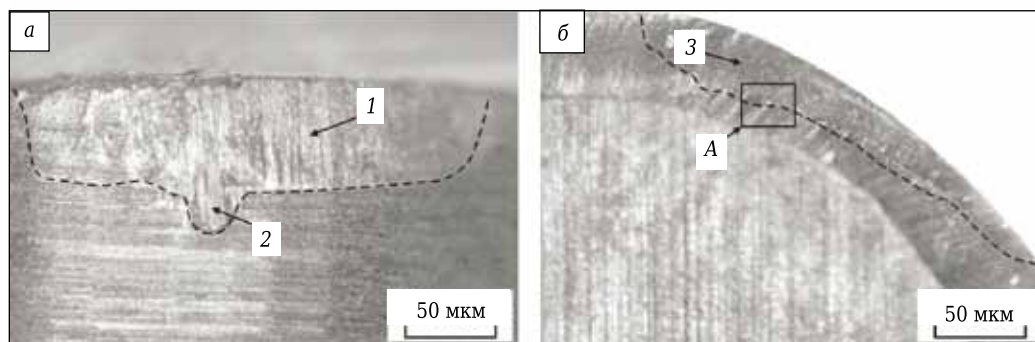


Рис. 4. Общий вид областей контактного взаимодействия КИ ВОК-71 с заготовкой (а) и со стружкой (б) до удаления налива обрабатываемого материала; А — участок на площадке износа

структурных элементов керамики и концентраторами напряжений вокруг дефектов [20, 21]. С другой стороны, последствия этих элементарных актов формируют постоянно обновляемые варианты напряженно-деформированного состояния, создающие предпосылки для последующих элементарных актов разрушения керамики. Усугубляет эту картину заторможенный слой, который выступает в рассматриваемой системе в качестве нового структурного элемента.

Взаимосвязанная цепочка «специфическое напряженно-деформированное состояние — элементарный акт разрушения» определяет кинетику изменения структуры КИ ВОК-71 на площадке износа. В этой цепочке выделены три основных этапа: первый — разрушение ПС, сформировавшегося при шлифовании; второй — разрушение подповерхностного дефектного слоя, сформировавшегося при шлифовании; третий — разрушение подповерхностного бездефектного слоя, имеющего структуру спеченной керамики ВОК-71. Несмотря на общие закономерности в изменении структуры поверхности керамики, выявлены особенности протекания каждого из этих этапов, связанные с присутствием в структуре керамики определенных дефектов. Каждый из этих этапов сопровождается специфическими эффектами, существенно воздействующими на его кинетику и последствия.

В начальный период эксплуатации КИ ВОК-71 (этап приработки) исходный ПС керамики разрушается по механизму отслоения крупных и тонких пластинчатых фрагментов, причем через 2 мин площадь разрушенного ПС занимает 90–95 % площадки износа. Процесс разрушения керамики локализуется в ПС толщиной не более 2 мкм. Это позволяет отметить активную роль трещин и полостей, образовавшихся в переходной зоне при шлифовании, в изменении структуры керамики на этой стадии. Образовавшиеся плоские и неглубокие вырывы сразу заполняют обрабатываемый материал, который активизирует высокотемпературные химические процессы на поверхности керамики и подводит дополнительную энергию к поверхностным дефектам. Выявленные признаки в кинетике изменения структуры керамики на площадке износа КИ ВОК-71 на первом этапе подтверждают ранее приведенные данные о низких показателях прочности и трещиностойкости исходного ПС КИ ВОК-71.

Второй этап в кинетике изменения структуры керамики на площадке износа КИ ВОК-71 может быть идентифицирован по активному влиянию поверхностных («шлифовочных») дефектов на разрушение переходной зоны и подповерхностного дефектного слоя. Особая роль в этом процессе принадлежит полостям вытянутой формы размерами до 0,5 мкм и разветвленной сети микротрещин. Сущность этого этапа иллюстрирует рис. 5, на котором показан участок

А на площадке износа, выделенный рамкой (см. рис. 4). Этот участок показывает состояние границы, обозначенной пунктирной линией, между площадкой вне области контактного взаимодействия 1 и площадкой износа 2 после удаления налипшего обрабатываемого материала. Видно, что ПС КИ ВОК-71 вне области контактного взаимодействия с заготовкой полностью сохранил исходный сглаженный морфологический рисунок с характерными выступами 3 и впадинами 4. Морфологический рисунок площадки износа, характеризующийся волнообразными ступеньками 5, сформировался в результате сложного сочетания механических и физико-химических явлений. Развитый рельеф площадки износа дополняют сглаженные выступы размерами до 1 мкм, свидетельствующие о фрагментации зерен и высокотемпературном химическом взаимодействии поверхности керамики с обрабатываемым материалом. На площадке износа 2 полностью отсутствуют следы исходного ПС, а ее глубина увеличивается при удалении от показанной границы.

Взаимосвязь исходного ПС с вновь образовавшейся структурой керамики на площадке износа можно оценить по следующим признакам. Впадина 6 на площадке износа является фактическим продолжением впадины 4 на исходном ПС. Более того, продолжением впадины 6 является каскад полостей 7, происхождение которых можно связать с формированием ПС при шлифовании. Ориентация этого каскада полостей указывает на траекторию дальнейших разрушений на площадке износа из-за того, что каждая полость является концентратором напряжений и инициирует зарождение микротрещин, рост которых приводит к разрушению поверхности керамики с отделением частиц 8 разных форм и размеров. Крупные частицы (конгломераты зерен) после разрушения выносятся обрабатываемым материалом за пределы площадки износа, а мелкие осколки 9 скапливаются в углублениях.

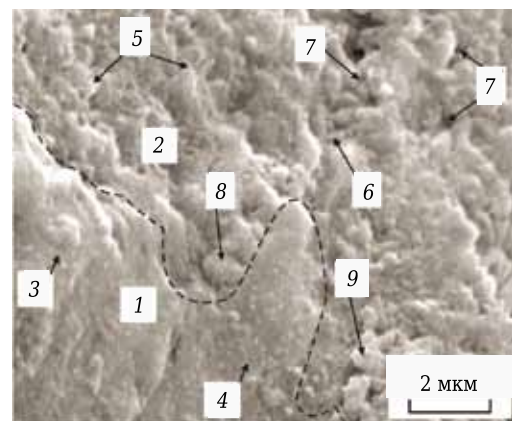


Рис. 5. Структура КИ ВОК-71 на площадке износа (участок А, см. рис. 4) через 3 мин эксплуатации

При повышении длительности эксплуатации КИ ВОК-71 размер площадки износа увеличивается, а влияние переходной зоны и подповерхностного дефектного слоя на изменения в структуре керамики уменьшается. При этом основным результатом второго этапа в кинетике изменения структуры керамики на площадке износа КИ ВОК-71 является образование высокоплотной, стабильной и практически бездефектной структуры. Однако в отдельных случаях происходят интенсивный рост и слияние микротрещин с образованием критических трещин; об этом свидетельствуют случаи частичного и даже полного разрушения КИ ВОК-71 на этом этапе.

Третий этап в изменении структуры керамики на площадке износа КИ ВОК-71 определяют постоянно повторяющиеся элементарные акты разрушения (сколы) ПС керамики. Сколы приводят к отделению зерен (их конгломератов), выносу их с площадки износа или скапливанию в углублениях. Исходный ПС КИ ВОК-71 не влияет на изменение структуры керамики на площадке износа из-за практически полного отсутствия дефектов технологического происхождения.

Особенностями процесса изменения структуры керамики на площадке износа на этом этапе являются появление и накопление эксплуатационных дефектов, главным образом дискообразной и вытянутой формы. Этот процесс определяется уровнем структурной неоднородности напряжений и концентраторами напряжений, сформировавшихся в ПС КИ ВОК-71 под действием эксплуатационных нагрузок [22, 23]. Дефекты и стабильно растущие трещины, являясь концентраторами напряжений, образуют «ослабленные» локальные области в поверхности керами-

ки. Под действием эксплуатационных нагрузок эти области через стабильно растущие трещины начинают взаимодействовать с внутренними «замороженными» дефектами с образованием сколов (более подробно эта фаза в изменении структуры керамики рассмотрена в статье [24]). Этот достаточно длительный процесс качественно изменяется в момент образования критической трещины, приводящей к частичному или полному разрушению КИ ВОК-71. Однако этот момент не поддается точному определению или прогнозированию. Более того, выявить стабильно растущие трещины и сколы можно только в лабораторных исследованиях КИ после стравливания налива обрабатываемого материала с площадки износа; в производственных условиях такая диагностика не представляется возможной.

Опыт показывает, что выявленная кинетика изменения структуры ПС КИ ВОК-71 характерна и для других керамических изделий, эксплуатируемых в условиях высокотемпературного трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием оригинальной методики исследована структура ПС КИ ВОК-71 после алмазного шлифования и изучена кинетика изменения структуры керамики в области контактного взаимодействия (площадки износа) при эксплуатации.

(Продолжение следует)

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFS-2020-0025).

Библиографический список

1. **Llorca, J.** Toughness and microstructural degradation at high temperature in SiC fiber-reinforced ceramics / *J. Llorca, M. Elices, J. A. Celemin* // *Acta Mater.* — 1998. — Vol. 46, № 7. — P. 2441–2453.
2. **Waser, R.** Degradation of dielectric ceramics / *R. Waser, T. Baiatu, K. H. Härdt* [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A.* — 1989. — Vol. 109. — P. 171–182.
3. **Jensen, M. S.** Degradation of TiB₂ ceramics in liquid aluminum / *M. S. Jensen, M. Pezzotta, Z. L. Zhang* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 16. — P. 3155–3164.
4. **Promsawat, Methee.** Effects of temperature on aging degradation of soft and hard lead zirconate titanate ceramics / *Methee Promsawat, Boonruang Marungsri, Napatporn Promsawat* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 13. — P. 9709–9714.
5. **Schröder, Christian.** Assessment of low-temperature degradation of Y-TZP ceramics based on Raman-spectroscopic analysis and hardness indentation / *Christian Schröder, Alexander Renz, Christof Koplin* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 16. — P. 4311–4319.
6. **Liu, Meng.** Investigation of strength degradation and strength recovery via short time heating for ground

alumina ceramics with different grain size / *Meng Liu, Jun-Ichiro Takagi, Akira Tsukuda* // *J. Mater. Process. Technol.* — 2004. — Vol. 145, № 3. — P. 276–280.

7. **Lawson, Simon.** Environmental degradation of zirconia ceramics / *Simon Lawson* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1995. — Vol. 15, № 6. — P. 485–502.

8. **Никитина, Е. В.** Исследование деградационных процессов керамики на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия / *Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, Е. А. Никоненко* [и др.] // *Труды Кольского научного центра РАН.* — 2018. — Т. 9, № 1/2. — С. 421–425.

9. **Щербаков, И. П.** Деградация кристаллической структуры керамики ZnS при абразивном повреждении / *И. П. Щербаков, А. А. Дунаев, А. Е. Чмель* // *Журнал технической физики.* — 2018. — Т. 88, № 4. — С. 631–633.

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

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

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

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

12. **Kuzin, V.** Tool life and wear mechanism of coated Si₃N₄ ceramic tools in turning grey cast iron / V. Kuzin, S. Grigoriev // Key Eng. Mater. — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.

13. **Кузин, В. В.** Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.

Kuzin, V. V. Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.

14. **Гветадзе, Р. Ш.** Исследования старения, усталости и деградации с целью повышения надежности стоматологической циркониевой керамики: обзор статей в мировых журналах / Р. Ш. Гветадзе, Е. Е. Дьяконенко, И. Ю. Лебедеко // Стоматология. — 2016. — № 95 (6). — С. 51–60.

15. **Кузин, В. В.** Введение в микромеханику керамики. Система эксплуатации керамических изделий / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Аникин // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 60–64.

Kuzin, V. V. Introduction to ceramic micromechanics. Ceramic object operating system / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, V. N. Anikin // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 120–123.

16. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.

Volosova, M. A. Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Met. Sci. Heat Treat. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.

17. **Кузин, В. В.** Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

18. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

Kuzin, V. V. Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

19. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.

20. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47–51.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 1. Effect of complex mechanical loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, V. N. Ermolin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 416–419.

21. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2. Effect of thermal loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, V. N. Ermolin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501.

22. **Григорьев, С. Н.** Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 1. — С. 67–71.

Grigoriev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan, A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.

23. **Григорьев, С. Н.** Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.

Grigoriev, S. N. Influence of thermal loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin, M. A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477.

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

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

Получено 09.01.20

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2020 г.

К. т. н. **Т. В. Коцарь** (✉), к. т. н. **Д. П. Данилович**, д. т. н. **С. С. Орданьян**

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

УДК 546.05:666.3

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ В СИСТЕМАХ $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$, ГДЕ M — Ti, Zr, Cr, КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ И БОРИДОВ

Представлен новый подход к гомогенизации реакционной смеси: создание прекурсоров в стеклокристаллическом состоянии в оксидных системах, содержащих необходимые для совместного синтеза карбидов и боридов элементы, преимущественно перемешанные на молекулярном уровне. Совместным карботермическим восстановлением стеклокристаллических прекурсоров в вакууме при 1600 °С получены высокодисперсные смеси в системах $B_4C-SiC-MB_2$ (M — Ti, Cr, Zr) без примесей или с незначительным их содержанием. Вследствие хорошей растворимости TiO_2 в силикатооборотном расплаве микроструктура трехкомпонентного образца $B_4C-SiC-TiB_2$ представлена кристаллами карбида бора размером до 1 мкм, окруженными наночастицами среднего размера 30–40 нм.

Ключевые слова: бескислородные тугоплавкие соединения, стеклокристаллические прекурсоры, гомогенизация, карботермическое восстановление.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида бора (B_4C) широко используется для создания легких керамических бронезащитных элементов, пескоструйных сопел, ядерных реакторов, управляющих стержней реакторов, в качестве защиты от нейтронного излучения [1–3], что обусловлено его низкой теоретической плотностью, высокой твердостью и коррозионной стойкостью, химической стабильностью и высоким значением сечения захвата тепловых нейтронов [4].

Эвтектические трехкомпонентные системы $B_4C-SiC-MB_2$ (где M — переходный d -металл — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr) — базис для формирования композиционных материалов с труднодостижимым набором свойств: тугоплавкостью, высоким уровнем физико-химических характеристик, стойкостью к различным агрессивным средам и др. [5, 6]. В работах [5–9] приведены фундаментальные исследования диаграмм состояния систем $B_4C-SiC-MB_2$ и фундаментальные принципы, позволяющие говорить о химической совместимости компонентов данных систем. Особенно востребованы разработки композитов в системах $B_4C-SiC-TiB_2$ (для оборонной промыш-

ленности и машиностроения [10]), $B_4C-SiC-ZrB_2$ (для аэрокосмических и других применений, которые предполагают воздействие экстремальных термических и химических сред [11]) и $B_4C-SiC-CrB_2$ (для изготовления износостойких, коррозионно- и эрозивно-стойких материалов [12]).

Известно, что свойства керамических материалов с более мелким размером структурных составляющих существенно превышают аналогичные показатели традиционной керамики [13]. В обзорах [14–16] отмечены современные методы синтеза нанопорошков на основе диборидов титана, циркония и гафния, карбидов кремния и бора, обобщены данные, посвященные исследованию их физико-химических и физико-механических свойств, а также влиянию размерных эффектов на эти свойства. Наиболее популярные методы синтеза диборидов переходных металлов: синтез в расплавах солей (например, в NaCl) [17–19], механохимический синтез [20, 21], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [22].

Традиционные способы гомогенизации многокомпонентных порошковых композиций высокотвердых бескислородных соединений путем механического перемешивания в случае наноразмерных и ультрадисперсных компонентов неэффективны, так как приводят к формированию агломератов одноименных частиц (вследствие влияния Ван-дер-Ваальсовых сил [23]) и внесению примесей за счет абразивного износа



Т. В. Коцарь
E-mail: asid-92@mail.ru

оборудования и оснастки высокотвердыми частицами. Более прогрессивными являются методы совместного синтеза смеси бескислородных соединений из одного источника, например восстановлением смеси оксидов. В работе [24] методом совместного карботермического синтеза при 1600 °С в вакууме получена высокодисперсная смесь в системе $B_4C-SiC-TiB_2$. Синтезированные порошки эвтектического (согласно [8]) состава 51,2 B_4C , 40,7 SiC и 8,1 мол. % TiB_2 представлены сростками кристаллов карбида бора размером менее 1 мкм и наноразмерными частицами со средним диаметром 40 нм. Однако и в этом случае сохраняется зависимость размера частиц синтезируемых фаз от размера частиц исходных оксидов. Это связано с тем, что исходные компоненты для синтеза тугоплавких соединений представляют собой механическую смесь частиц, в объеме которой неизбежно присутствуют концентрационные отклонения (даже при условии использования чрезвычайно высокодисперсных порошков, полученных методами химического осаждения, гидротермального синтеза или разложения металлоорганических соединений).

В настоящей работе представлен новый подход к гомогенизации реакционной смеси для совместного синтеза карбидов и боридов в системах $B_4C-SiC-MB_2$ (где $M—Ti, Cr, Zr$): создание прекурсоров в стеклокристаллическом состоянии в системах $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$, содержащих необходимые для совместного синтеза элементы, преимущественно перемешанные на молекулярном уровне в процессе формирования ионной сетки стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали борную кислоту H_3BO_3 (х. ч., ГОСТ 9656-75, $d_{cp} \sim 80$ мкм), диоксид кремния SiO_2 (ч. д. а., ГОСТ 9428-73, $d_{cp} \sim 0,15$ мкм), диоксид титана TiO_2 (о. с. ч., ТУ 6-09-01629-83, $d_{cp} \sim 5,6$ мкм), оксид хрома (III) Cr_2O_3 (ч., ТУ 6-09-4272-84, $d_{cp} \sim 2,4$ мкм), диоксид циркония ZrO_2 (ч., ТУ 6-09-2486-77, $d_{cp} \sim 3,4$ мкм), углеродную сажу С марки П-803 (техн., ГОСТ 7885-86, $d_{cp} \sim 0,16$ мкм). Расчет исходной шихты проведен с целью получения молярного соотношения $B_4C/SiC = 3,5$ с добавкой 10 мол. % MB_2 , или $B_4C:SiC:MB_2 = 70,7:20,2:9,1$ (мол. %). Составы порошков бескислородных тугоплавких соединений обозначены как BSM: BST — с диборидом титана, BSC — с диборидом хрома, BSZ — с диборидом циркония.

Приготовление стеклокристаллических прекурсоров проводили в соответствии с традиционной технологией варки стекла путем совместного плавления в воздушной печи смеси порошков в системах $H_3BO_3-SiO_2-M_xO_y$ (где $M_xO_y—TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2$) при 1400 °С в кварцевых тиглях. Так как была выявлена высокая гигроско-

пичность материалов с преобладанием борного ангидрида в составе в системах $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$, во избежание контакта с влагой горячий расплав охлаждали путем слива на плиту из нержавеющей стали. Элементный состав полученных стеклокристаллических материалов определяли методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны с использованием детектора INCAx-act. Методом рентгенофазового анализа контролировали их фазовый состав. Съемку вели на рентгеновском дифрактометре RIGAKU SMARTLAB 3 по методу порошка в $Cu K_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Скорость съемки составила 10 град/мин, шаг сканирования $2\theta = 0,01^\circ$. Идентификацию соединений при фазовом анализе проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match. С использованием растровых электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SBH и SUPRA 55VP-25-78 изучали микроструктуру и дисперсность стеклокристаллических объектов исследования.

Полученные стеклокристаллические прекурсоры дробили, затем измельчали в вибромельнице при соотношении материал : мелющие тела (B_4C) : бензин = 1:8:2 (мас.) в течение 60 ч до $d_4 < 20$ мкм. Молотую шихту в нужной пропорции смешивали с сажой в течение 9 ч в вибромельнице при соотношении материал : мелющие тела (B_4C) : бензин = 1 : 4 : 2 (мас.). Далее суспензии сушили при 60 °С в вакууме, полученные порошки гранулировали (сито № 0063) и формовали в виде цилиндрических образцов одноосным гидравлическим прессованием под давлением 1 т/см². Синтез смесей карбидов и боридов BSM проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ с вольфрамовыми нагревателями в вакууме. Подъем температуры осуществляли со скоростью 400°/ч, затем образцы изотермически выдерживали при 1600 °С в течение 1 ч. Распределение частиц синтезированных смесей по размеру определяли методом лазерной дифракции на установке SHIMADZU SALD-7500nano с предварительным деагломерированием частиц ультразвуковой обработкой в среде изопропилового спирта в течение 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты совместного плавления кислородсодержащих смесей (стеклокристаллические прекурсоры) — материалы с одновременно аморфной и кристаллической структурой, по химическому составу представляющие собой оксидные смеси в системах $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$ с преобладанием борного ангидрида, карботермическое восстановление которых позволяет совместно получать смеси карбидов и боридов заданного состава.

О частичном переходе исходных реагентов в стеклообразное состояние позволяет судить наличие аморфного гало с пиком при $2\theta \approx 22^\circ$ на

рентгенограммах стеклокристаллических материалов (рис. 1). Присутствие же кристаллических фаз в виде B_2O_3 и M_xO_y говорит о вероятном образовании неоднородных участков в структуре полученных материалов. Долю кристаллической компоненты в стеклокристаллических прекурсорах можно минимизировать, обеспечив перемешивание расплавленной шихты в процессе варки стекла или повысив максимальную температуру процесса. Полученные стеклокристаллические прекурсоры внешне непрозрачны и имеют разные оттенки в зависимости от состава (бело-желтоватый, бледно-зеленый и белый с оксидами титана, хрома и циркония соответственно). Средний размер отдельных зерен стеклокристаллических прекурсоров лежит в диапазоне 80–120 нм в зависимости от их состава (рис. 2).

Методом микрорентгеноспектрального анализа оценивали элементный состав стеклокри-

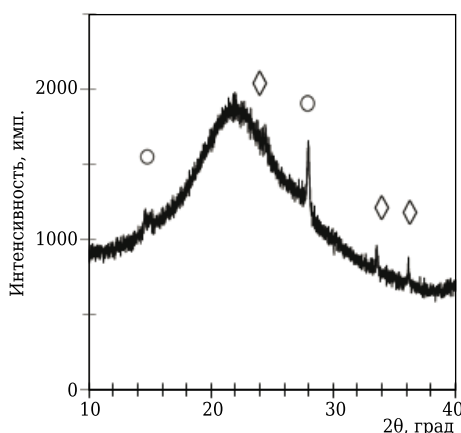


Рис. 1. Рентгенограмма стеклокристаллического прекурсора в системе $B_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$: ○ — B_2O_3 ; ◇ — Cr_2O_3

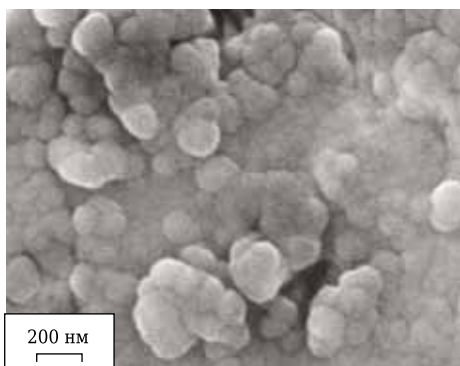


Рис. 2. Микроструктура стеклокристаллического прекурсора в системе $B_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Таблица 1. Сравнение соотношений оксидных компонентов в шихтовой смеси до варки стекла и в стеклокристаллических материалах после варки

Стедокристаллический прекурсор	Массовое соотношение $B_2O_3 : SiO_2 : M_xO_y$	
	до варки	после варки
$B_4C-SiC-TiB_2$	1 : 0,12 : 0,07	1 : 0,16 : 0,08
$B_4C-SiC-CrB_2$	1 : 0,12 : 0,07	1 : 0,16 : 0,01
$B_4C-SiC-ZrB_2$	1 : 0,12 : 0,11	1 : 0,10 : 0,01

сталлических прекурсоров после варки (табл. 1). Изменения составов стеклокристаллических прекурсоров сравнительно с шихтовыми составами до варки связаны с частичным испарением соединений бора в виде его оксидов или борной кислоты в процессе варки стекла, взаимодействием расплава с материалом тигля — кварцем, а также с ограниченной растворимостью оксидов переходных металлов M_xO_y в силикатоборатном расплаве при 1400 °С.

Получение расплавов с вязкостью, достаточной для быстрого извлечения расплава из тигля путем слива, при 1400 °С возможно при ограничении содержания M_xO_y в исходной шихте $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$: TiO_2 и Cr_2O_3 — не более 6 мас. %, ZrO_2 — не более 9 мас. %. Более высокую растворимость в силикатоборатном расплаве среди представленных диоксидов переходных d-металлов продемонстрировал TiO_2 .

Из смесей стеклокристаллических прекурсоров с сажей были совместно синтезированы порошки бескислородных тугоплавких соединений в системах $B_4C-SiC-MB_2$. Фазовый состав образцов составов BST и BSC представлен искомыми фазами (рис. 3, а, б). В порошке состава BSZ зафиксирована примесь в виде ZrO_2 (рис. 3, в), что обусловлено нехваткой восстановителя (C и B_2O_3) вследствие расшихтовки.

Анализ микроструктур синтезированных смесей составов BST, BSC и BSZ (см. рис. 4) показал присутствие в образцах крупных кристаллов карбида бора (что ожидаемо для составов с преобладающим содержанием B_4C). В образце BST кристаллы огра-

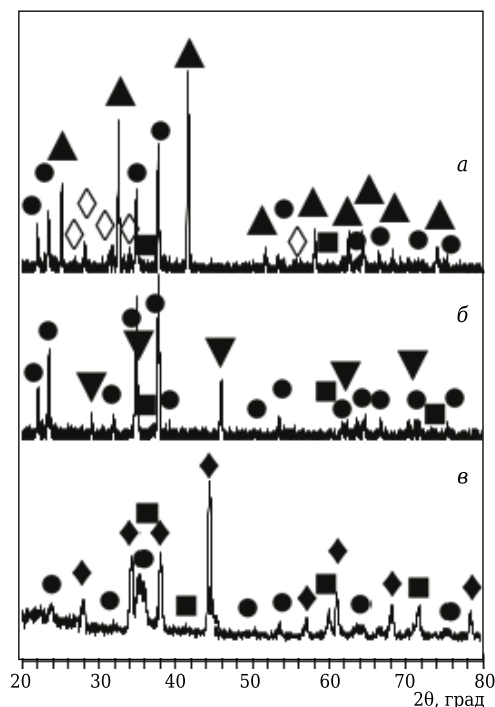


Рис. 3. РФА образцов BST (а), BSC (б), BSZ (в), синтезированных при 1600 °С с выдержкой 1 ч: ● — B_4C ; ■ — SiC ; ◆ — TiB_2 ; ▼ — CrB_2 ; ▲ — ZrB_2 ; ◇ — ZrO_2

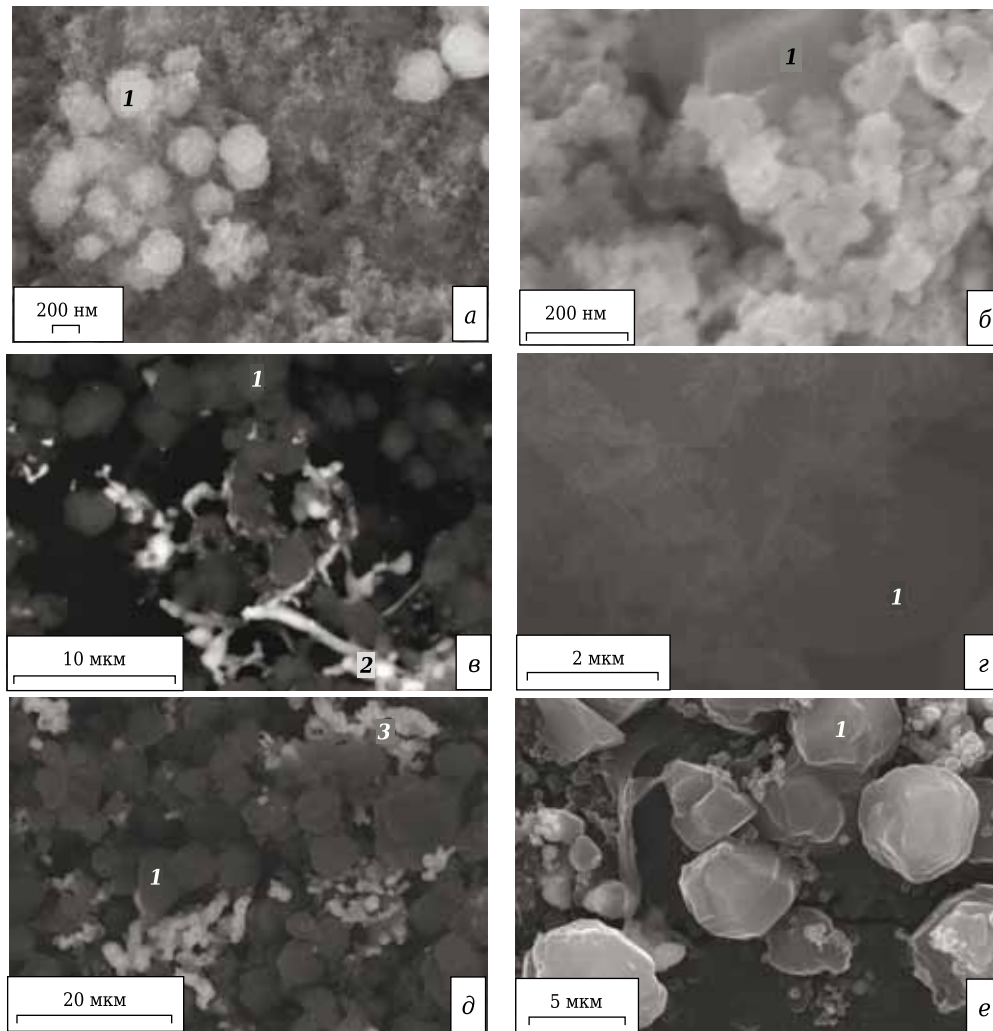


Рис. 4. РЭМ-изображения структуры синтезированных порошков BST (а, б), BSC (в, г) и BSZ (д, е): 1 — B_4C ; 2 — CrB_2 ; 3 — ZrB_2

ничены размером 1 мкм и окружены неагломерированными наночастицами ($d_{cp} \sim 40$ нм) (см. рис. 4, а, б). Для составов BSC и BSZ (см. рис. 4, в, г и рис. 4, д, е соответственно) наблюдается рост кристаллов карбида бора до $d_{cp} \sim 4$ мкм, а также размера частиц мелкой фракции: в среднем 280 нм для образца BSC и 390 нм для образца BSZ; отмечено присутствие CrB_2 и ZrB_2 в виде округлых частиц средним размером 0,7 и 1,3 мкм соответственно.

Для сравнения и выявления влияния дополнительной гомогенизации исходной шихты через приготовление стеклокристаллических прекур-

соров, оказываемого на дисперсность смесей в системах $B_4C-SiC-MB_2$ после синтеза, были подготовлены порошки аналогичных составов BSM* (обозначены как BST*, BSC* и BSZ*) по технологии совместного синтеза из молотых оксидов, представленной в статье [24] (табл. 2, рис. 5).

Показана более высокая дисперсность порошков BSM перед аналоговыми смесями BSM*. Вследствие хорошей растворимости диоксида титана в силикатоборатном расплаве размер частиц смеси BST* характеризуется преимущественно наноразмерной фракцией, модальный диаметр составляет

Таблица 2. Результаты лазерного анализа размера частиц смесей BSM и BSM* (коэффициент преломления $n(B_4C) \approx 3,2$)

Система	Наименование состава	Медиана, мкм	Модальный диаметр, мкм	Среднее значение, мкм	$D_v(x)^*$, мкм		
					$D_v(90)$	$D_v(50)$	$D_v(10)$
$B_4C-SiC-TiB_2$	BST	0,04	0,03	0,22	10,7	0,04	0,02
	BST*	2,6	3,4	2,3	8,9	2,6	0,5
$B_4C-SiC-CrB_2$	BSC	0,9	1,0	0,9	8,5	4,0	1,0
	BSC*	2,1	2,1	2,0	9,6	2,5	0,4
$B_4C-SiC-ZrB_2$	BSZ	1,1	1,0	1,0	3,1	1,1	0,3
	BSZ*	1,3	1,3	1,3	3,6	1,3	0,4

* $D_v(x)$ — размер объемной доли частиц x, %.

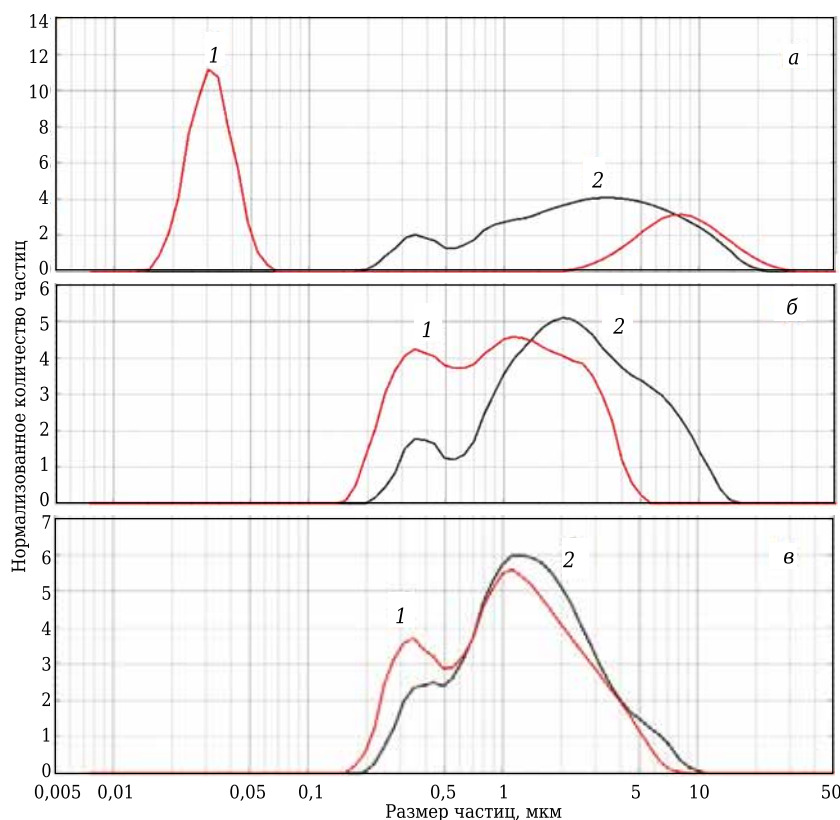


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру BSM-смесей (1), синтезированных из стеклокристаллических прекурсоров, и BSM*-смесей (2), синтезированных из молотых оксидов, одного состава: а — BST и BST*; б — BSC и BSC*; в — BSZ и BSZ*

~30 нм. Более крупный размер кристаллов карбида бора (~8 мкм) образца BST, чем определенный по результатам анализа РЭМ-изображений (см. рис. 4, а), объясняется проявлением агломерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Гомогенизация исходных компонентов осуществлена через их перевод в стеклообраз-

ное состояние путем совместного плавления в кварцевых тиглях при 1400 °С. Продукты гомогенизации — стеклокристаллические прекурсоры в системах $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$ (M — Ti, Cr, Zr) с преобладающим содержанием борного ангидрида, характеризуются средним размером частиц в диапазоне 80–120 нм.

2. Для приготовления оксидных расплавов заданной вязкости следует ограничить концентрации оксида металла M_xO_y в шихте $B_2O_3-SiO_2-M_xO_y$: TiO_2 и Cr_2O_3 — не более 6 мас. %, ZrO_2 — не более 9 мас. %.

3. Снижение доли кристаллической составляющей в стеклокристаллических прекурсорах рекомендуется обеспечить путем перемешивания расплавленной шихты в процессе варки стекла или увеличив максимальную температуру процесса.

4. Синтезированные из стеклокристаллических прекурсоров смеси характеризуются более высокой дисперсностью, чем порошки, полученные из молотых оксидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-33-01281 и № 18-53-18014 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

Библиографический список

1. **Buyuk, B.** Investigation of behaviour of titanium diboride reinforced boron carbide – silicon carbide composites against Cs-137 gamma radioisotope source by using gamma transmission technique / B. Buyuk, A. B. Tugrul, A. C. Akarsu, A. O. Addemir // Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science (2011, Antalya). — 2012. — Vol. 121. — P. 135–137.
2. **Cho, N.** Processing of boron carbide : PhD thesis / N. Cho. — Georgia : Georgia Institute of Technology, 2006. — 79 p.
3. **Zhu, B. X.** Hot-press sintering densification, microstructure and properties of $SiC-TiB_2/B_4C$ composites / B. X. Zhu, Y. J. Zhang, H. S. Wang [et al.] // Key Eng. Mater. — 2014. — Vols. 602/603. — P. 488–493.
4. **Thévenot, F.** Sintering of boron carbide and boron carbide – silicon carbide two-phase materials and their properties / F. Thévenot // J. Nucl. Mater. — 1988. — Vol. 152. — P. 154–162.

5. **Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Корблев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.
6. **Орданьян, С. С.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordanyan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 3. — P. 108–111.
7. **Орданьян, С. С.** О строении систем $SiC-B_4C-Me^d B_2$ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, Д. П. Данилович, Ю. П. Удалов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2016. — № 4. — С. 41–50.
8. **Удалов, Ю. П.** Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ /

Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2, 3.

Udalov, Yu. P. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the $B_4C-SiC-TiB_2$ system / Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordanyan // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 7/8. — P. 233, 234.

8. **Li, W.-J.** Preparation of directionally solidified B_4C-TiB_2-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / W.-J. Li, R. Tu, T. Goto // Mater. Trans, JIM. — 2005. — Vol. 46, № 9. — P. 2067–2072.

9. **Guo, Q.-L.** Preparation of B_4C-ZrB_2-SiC eutectic ceramics by arc melting method / Q.-L. Guo, J.-G. Li, A.-Y. Peng // Frontiers of Materials Science. — 2010. — № 4. — P. 281–284.

10. **Замула, М. В.** Электроразрядное спекание тугоплавких композитов систем $TiN-AlN$ и B_4C-TiB_2 / М. В. Замула, А. В. Деревянко, В. Г. Колесниченко [и др.] // Наноструктурное материаловедение. — 2009. — № 4. — С. 69–76.

11. **Сорокин, О. Ю.** Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) [Электронный ресурс] / О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов // Электронный научный журнал «ТРУДЫ ВИАМ». — 2014. — № 6. Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=675, свободный.

12. **Aldinger, F.** Advanced ceramics and future materials / F. Aldinger, V. A. Weberruss. — John Wiley and Sons, 2010. — 520 p.

13. **Mukhopadhyay, A.** Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review / A. Mukhopadhyay, B. Basu // Int. Mater. Rev. — 2007. — Vol. 5, № 5. — P. 257–288.

14. **Андриевский, Р. А.** Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность / Р. А. Андриевский // Успехи химии. — 2015. — Т. 84, № 5. — С. 540–554.

Andrievski, R. A. Nanostructured titanium, zirconium and hafnium diborides: the synthesis, properties, size effects and stability / R. A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. — 2015. — Vol. 84, № 45. — P. 540–554.

15. **Андриевский, Р. А.** Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 889–900.

Andrievski, R. A. Nano-sized silicon carbide: synthesis, structure and properties / R. A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. — 2009. — Vol. 78, № 9. — P. 821–831.

16. **Андриевский, Р. А.** Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Ан-

дриевский // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 6. — С. 549–559.

Andrievski, R. A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties / R. A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. — 2012. — Vol. 81, № 6. — P. 549–559.

17. **Khanra, A. K.** Carbothermal synthesis of zirconium diboride (ZrB_2) whiskers / A. K. Khanra, L. C. Pathak, M. M. Godkhindi // Advances in Applied Ceramics. — 2007. — Vol. 106, № 3. — P. 155–160.

18. **Portehault, D.** A general solution route toward metal boride nanocrystals / D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — Vol. 50, № 14. — P. 3262–3265.

19. **Волкова, Л. С.** Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия / Л. С. Волкова, Ю. М. Шульга, С. П. Шилкин // Журнал общей химии. — 2012. — Т. 82, № 5. — С. 709–712.

Volkova, L. S. Synthesis of nano-sized titanium diboride in a melt of anhydrous sodium tetraborate / L. S. Volkova, Yu. M. Shulga, S. P. Shilkin // Russ. J. Gen. Chem. — 2012. — Vol. 82, № 5. — P. 819–821.

20. **Kim, J. W.** Mechanochemical synthesis and characterization of TiB_2 and VB_2 nanopowders / J. W. Kim, J.-H. Shim, J.-P. Ahn // Mater. Lett. — 2012. — Vol. 62, № 16. — P. 2461–2464.

21. **Chamberlain, A. L.** Reactive hot pressing of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 16. — P. 3401–3408.

22. **Nasiri-Tabrizi, B.** Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction / B. Nasiri-Tabrizi, T. Adhami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 5. — P. 7345–7354.

23. **To, D.** Deagglomeration of nanoparticle aggregates via rapid expansion of supercritical or high-pressure suspensions / D. To, R. Dave, X. Yin, S. Sundaresan // AIChE Journal. — 2009. — Vol. 5, № 11. — P. 2807–2826.

24. **Коцарь, Т. В.** Совместный карботермический синтез порошков в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ / Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян, С. В. Вухман // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 139–143.

Kotsar, T. V. Carbothermal synthesis of powders in the $B_4C-SiC-TiB_2$ system / T. V. Kotsar, D. P. Danilovich, S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 174–178. ■

Получено 17.12.19

© Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович,
С. С. Орданьян, 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/>

Г. Г. Лучникова¹ (✉), М. Э. Дружинина¹, Б. Б. Хайдаров¹, Д. С. Суворов¹,
К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹, Д. В. Лысов¹, Д. Т. Н. И. Н. Бурмистров²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

УДК 662.613.1

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСКЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЗОЛЫ-УНОСА

Методом механохимической активации изготовлены образцы цементного камня на основе двух типов доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, удельная поверхность, морфология, прочностные характеристики. Проведен анализ влияния способа введения щелочи на показатели предела прочности при сжатии.

Ключевые слова: доменный гранулированный шлак, бесклинкерные вяжущие материалы, зола-унос.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективными источниками сырьевой базы бесклинкерных вяжущих веществ и строительных материалов, изготовленных на их основе, являются отходы металлургического производства, в том числе цветных металлов, энергетической и химической промышленности, стале- и чугуноплавильного производств [1]. До 98 % таких отходов в химически малоизмененном виде хранятся в отвалах предприятий. Это приводит к увеличению расходов на утилизацию и ухудшению состояния окружающей среды.

Внедрение безотходных технологий, основанных на многократном использовании сырья, является наиболее перспективным направлением в поиске решений проблем, связанных со складированием отходов металлургического комплекса. Благодаря разработке технологических схем с замкнутым циклом, побочные продукты (отходы) одного производства становятся исходными материалами для другого [2–4].

К отходам производства, или вторичным ресурсам, относятся: побочные продукты, которые образовались в результате физико-химических процессов, при этом не являются целью производства, и выход которых неизбежен при ис-

пользовании данной технологии; остатки сырья, образовавшиеся в процессе изготовления продукции и частично или полностью утратившие свои свойства. Принцип создания твердеющих композиций в смеси с основными и нейтральными шлаками отход + активизатор = вяжущее вещество открывает большую перспективу для научного поиска бесклинкерных вяжущих веществ путем модифицирования шлаков щелочными активизаторами [5, 6].

Ежегодно образуется около 40 млн т золошлаковых отходов при сжигании твердого топлива на тепловых электростанциях. Малая их часть подвергается утилизации, остальное накапливается в золоотвалах. Использование золы позволяет снизить расходы электроэнергии из-за отсутствия операции обжига и доизмельчения, поскольку зола является дисперсным материалом [7]. Зола-унос образуется вследствие сжигания пылевидного угля на электростанциях и содержит в основном примеси расплавленного полевого шпата, кварца и глины. В низкотемпературных зонах происходит затвердевание расплавленной массы в виде шлака и мелкодисперсной золы, которую уносит поток отходящих газов. Зола-унос делится на 2 вида в зависимости от ее свойств и минералогического состава: первый вид (содержание CaO менее 5 %) в основном является продуктом сжигания антрацита и битуминозных углей, второй вид (15–35 % CaO) — продукт сжигания бурого и низкобитуминозных углей [8].

Наличие щелочной среды, образуемой соединениями щелочных и щелочноземельных ме-



Г. Г. Лучникова
E-mail: g.lychnik@gmail.com

таллов, необходимо для протекания процессов гидратации в кальциевых вяжущих веществах. Считается, что едкая щелочь силиката калия или натрия действует на гранулированный шлак так же, как и известь, которая отщепляется в процессе гидратации минералов портландцементного клинкера. Таким образом, на основе соединений щелочных металлов можно получить аналоги кальциевых цементов [9]. Благодаря использованию растворов щелочей или щелочных силикатов, выступающих в роли активаторов, можно получить вяжущие высокой прочности в зависимости от химического состава сырья и условий твердения [10–23].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для получения образцов использовали золунос и гранулированные шлаки (табл. 1), являющиеся отходами производств ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия) и ПАО НЛМК (г. Липецк, Россия).

Доменные гранулированные шлаки и цементный клинкер близки по химическому составу, можно предположить, что материал на основе этих шлаков будет обладать достаточно высокими вяжущими свойствами.

Для создания технологии получения бесклинкерных вяжущих путем переработки доменных шлаков использовали аппарат вихревого слоя (АВС). Данный выбор обоснован рядом технологических преимуществ по сравнению с имеющимися технологическими решениями. Современные технологии включают применение

барабанных и планетарных мельниц, но энергоэффективность данных устройств значительно ниже АВС. Использование АВС позволяет обеспечить существенно более высокую производительность и снизить удельный расход энергии при проведении процесса механической активации шлаковых материалов.

АВС — электромагнитный индуктор, заключенный в охлаждаемый корпус, с помещенной в рабочую зону сменной вставкой, сделанной из нержавеющей стали с ферромагнитными частицами (рис. 1). Под действием бегущего электромагнитного поля высокой мощности ферромагнитные рабочие тела (частицы в форме цилиндров), соотношение длины к диаметру которых всегда больше единицы, приводятся в движение. Удельная мощность, подводимая к единице объема, занимаемого вихревым слоем, достигает величины порядка 10^3 кВт/м³.

Для работы с экспериментальной лабораторной гомогенизационной установкой типа АВС-80, основанной на принципе электромагнитной вихревой активации, используется реактор из нержавеющей стали. Такой материал обладает высокой прочностью, теплоустойчивостью и не экранирует магнитное поле (то есть не способствует его снижению или подавлению), создаваемое индуктором. При работе с прибором АВС-80 используются ферромагнитные стержни, обладающие высокой износостойкостью и твердостью. В данном случае они изготовлены из подшипниковой стали (геометрические размеры: длина 20 мм, диаметр 2 мм).

Таблица 1. Химический состав золы-уноса, шлаков и цементного клинкера

Компонент	Содержание, мас. %			
	в золе-уносе	в граншлаке ПАО «Северсталь»	в граншлаке ПАО НЛМК	в цементном клинкере
SiO ₂	60,9	37,3	28,8	20–23
Al ₂ O ₃	29,9	10,3	6,0	4–7
Fe ₂ O ₃	3,3	0,1	0,4	1–4
CaO	2,1	37,4	52,1	60–75
MgO	0,7	12,3	7,6	2–4
Другое	3,1	2,6	5,1	1–13

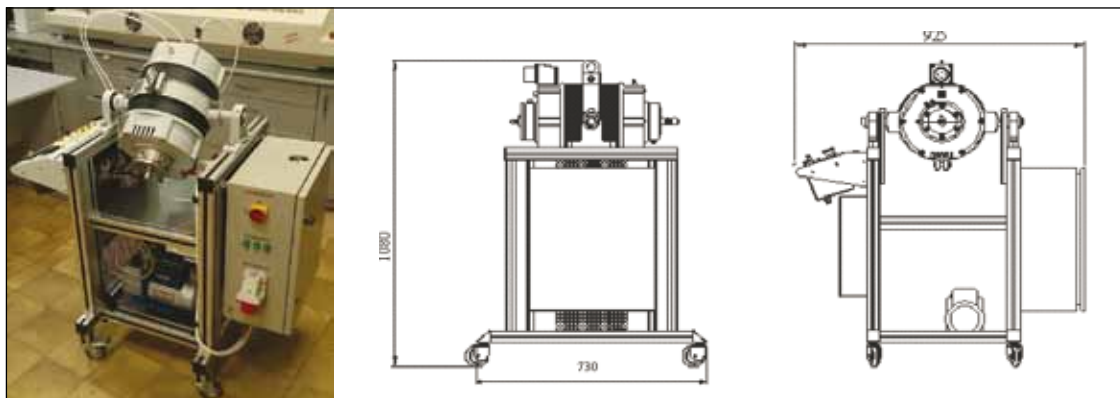


Рис. 1. АВС-80

Образцы искусственного камня были приготовлены из минерального гидравлического вяжущего, полученного при совместной обработке золы-уноса и доменного шлака в АВС-80. Были получены образцы с содержанием золы-уноса 10, 20, 30, 40, 50 мас. %. Для изготовления минерального вяжущего необходимое количество золы-уноса и гранулированного шлака помещалось на 3 мин в АВС с целью измельчения и гомогенного перемешивания компонентов. Количество стержней составляло 250 г на 100 г смеси. Полученные образцы вяжущих затворялись водой в соотношении 25 мл на 100 г смеси. В качестве активатора использовали NaOH, который либо добавляли в смесь порошков до помещения в АВС в количестве 5 %, либо смешивали с водой (в соотношении 5 г на 25 мл воды) и использовали при затворении готовой смеси.

После затворения водой вяжущее укладывали в металлические кубические формы с ребром 5 см, предварительно смазанные машинным маслом, и оставляли в лабораторных условиях на 1 сут. После извлечения из формы кубики помещались во влажную атмосферу с относительной влажностью воздуха $(95 \pm 5) \%$ и температурой $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$ на 28 и 180 сут.

Для измерения удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота БЭТ использовали установку NOVA 1200е. Перед началом исследования производили взвешивание образца, его нагрев и дегазацию для удаления адсорбированных паров и газов в течение 2 ч при $200 ^\circ\text{C}$.

Анализ распределения частиц по размерам

проводили на приборе FRITSCH Analysette 22 NanoТес. Порошковую пробу бесклнкерных минеральных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса подвергали диспергированию в объеме воды при помощи ультразвукового гомогенизатора для разделения агрегированных частиц.

Морфологию и структуру порошков анализировали методом электронной микроскопии с использованием прибора Tescan Vega 3SB. Перед началом исследований на предметный столик наклеивали углеродный токопроводящий скотч, на который наносили порошковую пробу образца тонким слоем.

Количественный и качественный анализ фазового состава предварительно диспергированных порошковых проб образцов вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков проводили с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Дифрей 401.

Исследование прочностных характеристик образцов искусственного камня кубической формы проводили с помощью разрывной машины Instron 150 LX [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После механической активации частицы порошков приобрели неправильную осколочную форму и размер в диапазоне от нескольких до десятков микрометров (рис. 2–5). Также наблюдаются частицы золы-уноса шарообразной формы. Большая часть крупных частиц покрыта более мелкими.



Рис. 2. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК с разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40

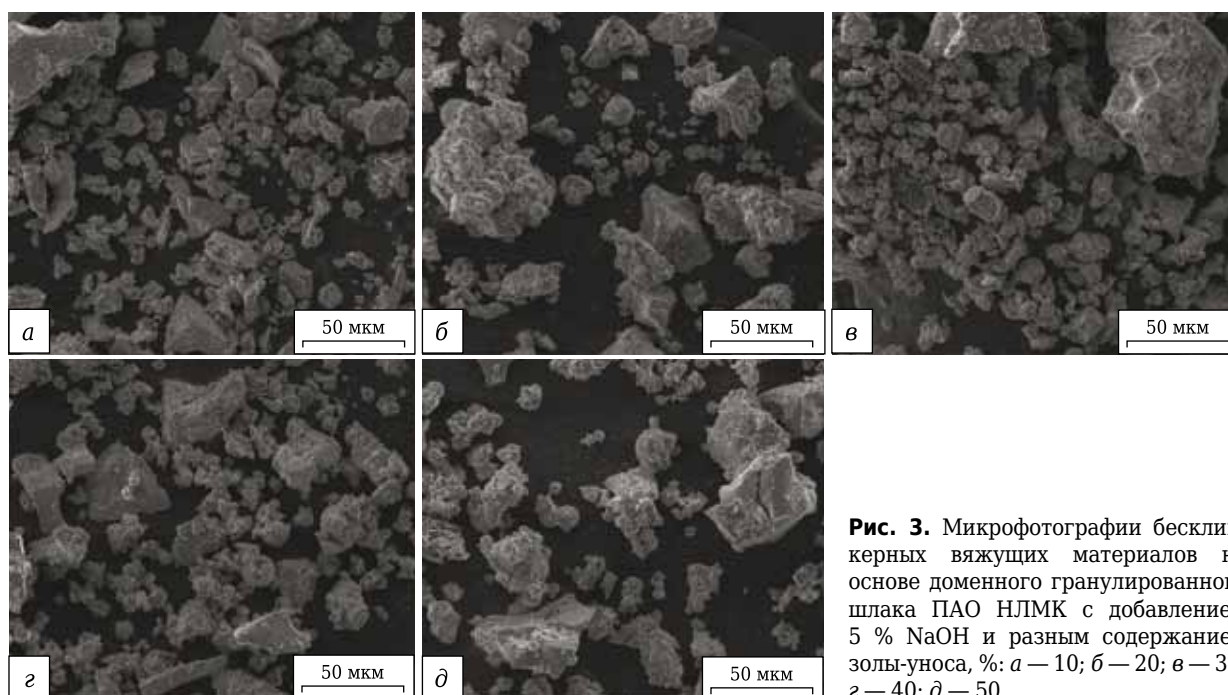


Рис. 3. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК с добавлением 5 % NaOH и разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

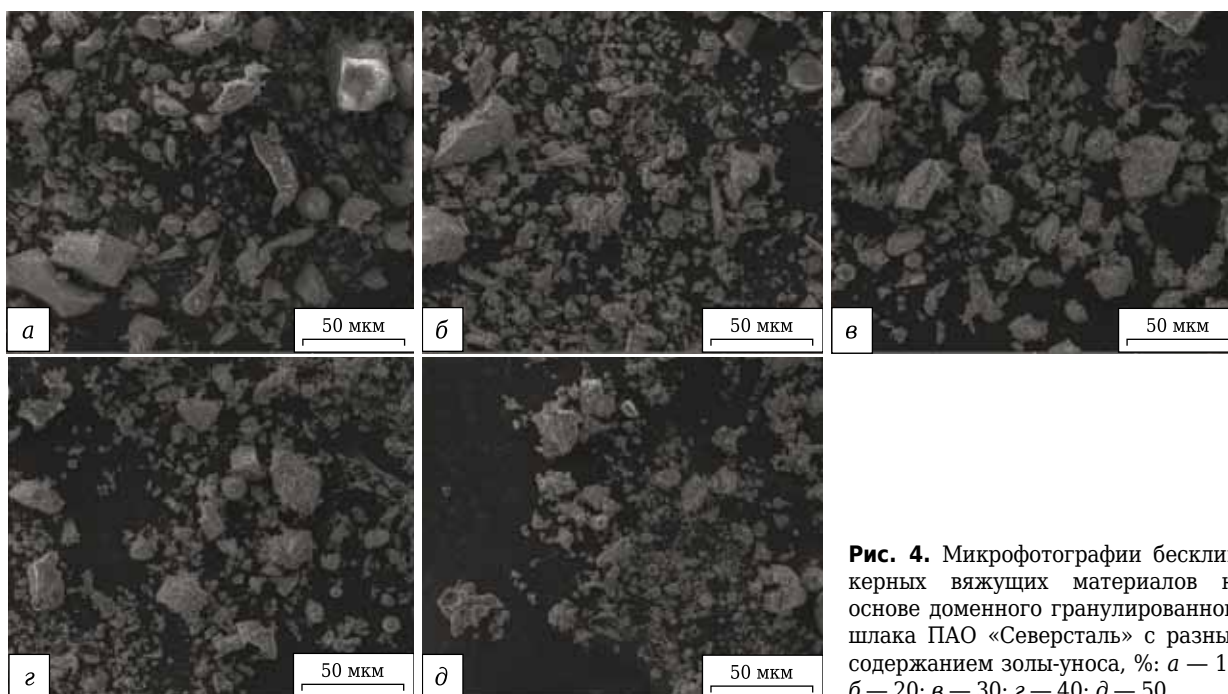


Рис. 4. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь» с разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

Дифрактограммы чистых шлаков показаны на рис. 6, образцов на основе доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса — на рис. 7 и 8. Интенсивность максимумов доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК больше, чем ПАО «Северсталь», что связано с различием их химических составов. Это же является причиной содержания различных фаз в образцах на основе данных шлаков.

На значение величины среднего размера частиц влияет тип шлака: для шлака ПАО НЛМК эти значения выше, чем для шлака ПАО «Север-

сталь» (табл. 2). Также с увеличением содержания золы-уноса в обоих случаях значение удельной поверхности уменьшается.

Согласно результатам измерения удельной поверхности образцов искусственного камня на основе доменных гранулированных шлаков (см. табл. 2), на значение величины площади удельной поверхности влияет тип шлака: для шлака ПАО НЛМК эти значения ниже, чем для шлака ПАО «Северсталь». Также с увеличением содержания золы-уноса в обоих случаях значение удельной поверхности увеличивается.

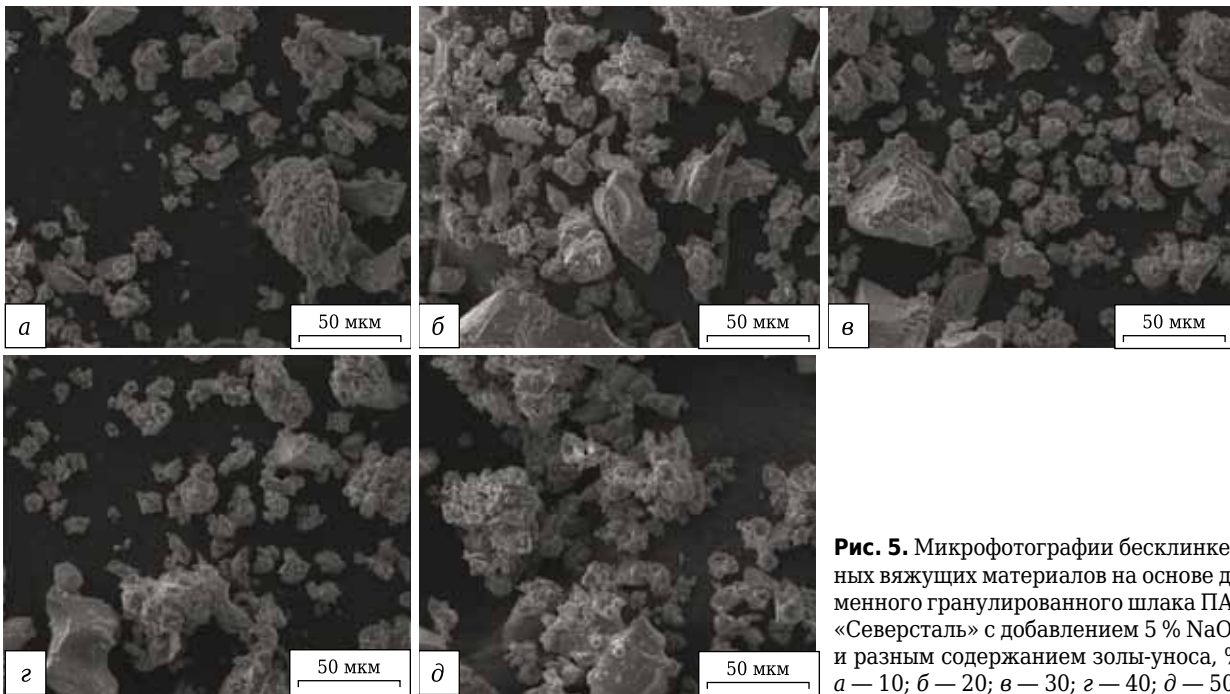


Рис. 5. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь» с добавлением 5 % NaOH и разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

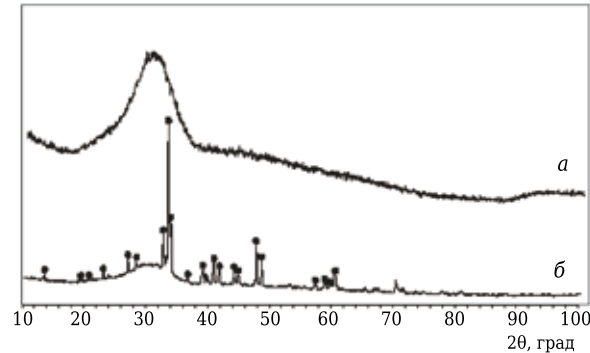


Рис. 6. Дифрактограммы доменных гранулированных шлаков ПАО «Северсталь» (а) и НЛМК (б); ● — мервернит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$

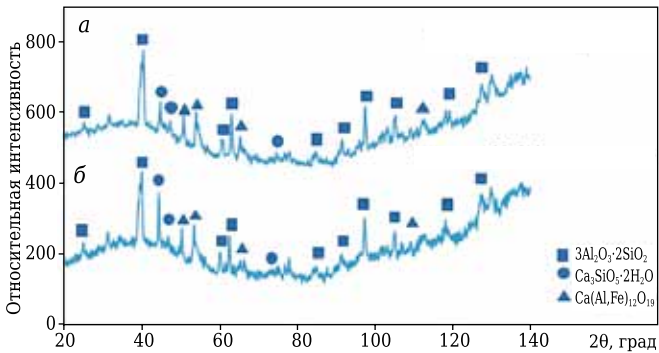


Рис. 8. Дифрактограммы образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» с добавлением 50 мас. % золы-уноса и различным введением NaOH: а — через ABC; б — через раствор

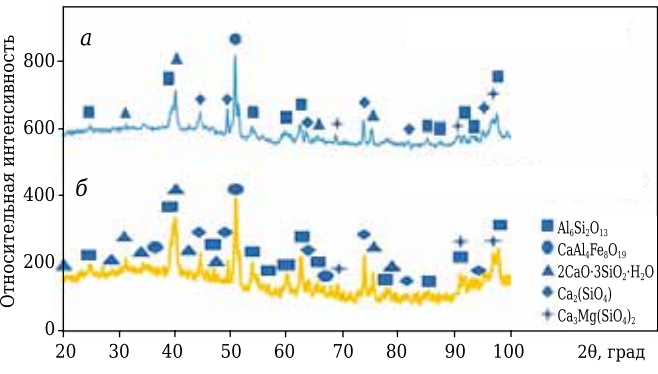


Рис. 7. Дифрактограммы образцов на основе шлака ПАО НЛМК с добавлением 50 мас. % золы-уноса и различным введением NaOH: а — через ABC; б — через раствор

Образцы цементного камня после 28 и 180 сут твердения подвергли испытанию на предел прочности при сжатии (рис. 9).

Таблица 2. Значения средних размеров частиц и площадь удельной поверхности образцов

Количество золы-уноса, %	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Шлак ПАО «Северсталь»		
10	21,7	1,38
20	20,7	1,42
30	18,5	1,49
40	12,2	1,79
50	10,5	1,83
Шлак ПАО НЛМК		
10	31,7	1,01
20	26,1	1,20
30	20,5	1,47
40	16,9	1,65
50	15,2	1,67

Образцы цементного камня на основе шлака ПАО «Северсталь» имеют максимальные значения предела прочности при сжатии при добавлении 20 % золы-уноса и 5 % NaOH, а на

основе шлака ПАО НЛМК — при 20 % золы-уноса. Прочность образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» меньше, чем у образцов на основе шлака ПАО НЛМК, что объясняется разным содержанием СаО. Кроме того, показатели прочности полученных образцов выше, чем показатели образцов из чистых компонентов (для шлака предел прочности при сжатии составляет (30 ± 2) МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена возможность применения доменных гранулированных шлаков производства ПАО «Северсталь» и ПАО НЛМК в качестве бесклнкерных вяжущих.

Максимальное значение предела прочности при сжатии образцы цементного камня имеют для шлака ПАО «Северсталь» при добавлении 20 % золы-уноса и 5 % NaOH (87 ± 2 МПа), для шлака ПАО НЛМК при 20 % золы-уноса (110 ± 2 МПа), что превышает значение прочности для цемента марки м500.

Библиографический список

1. **Дворкин, Л. И.** Строительное материаловедение : практическое пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — М. : Инфра-Инженерия, 2013. — 832 с.
2. **Боженов, П. И.** Комплексное использование минерального сырья и экология / П. И. Боженов. — М. : Ассоциация строительных вузов, 1994. — 268 с.
3. **Глуховский, В. Д.** Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / В. Д. Глуховский. — Ташкент : Узбекистан, 1978. — 485 с.
4. **Данилов, Б. П.** Применение шлаковых вяжущих в производстве сборного железобетона / Б. П. Данилов. — Киев : Будівельник, 1964. — 88 с.
5. **Волженский, А. В.** Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) ; уч. для вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. — М. : Стройиздат, 1979. — 476 с.
6. **Дворкин, Л. И.** Строительные минеральные вяжущие материалы : практическое пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — М. : Инфра-Инженерия, 2011. — 544 с.
7. **Ерошкина, Н. А.** Свойства геополимерного вяжущего на основе золы-уноса Томь-Усинской ГРЭС / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, И. В. Коровченко // Новый университет. — 2014. — № 12 (34). — С. 30–34.
8. **Рамачандран, В. С.** Добавки в бетон / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.] ; под ред. В. С. Рамачандрана. — М. : Стройиздат, 1988. — 575 с.
9. **Juenger, M. C. G.** Advances in alternative cementitious binders / M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis [et al.] // Cem. Concr. Res. — 2011. — Vol. 41, № 12. — P. 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.
10. **Глуховский, В. Д.** Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. — Киев : Будівельник, 1978. — 223 с.
11. **Chi, M.** Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars / M. Chi, R. Huang

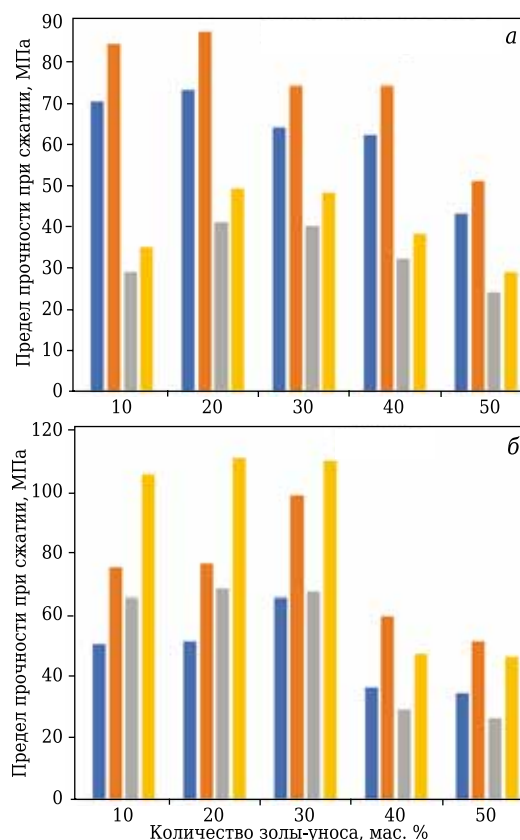


Рис. 9. Сравнение прочностных свойств образцов цементного камня ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б) в условиях: ■ — 28 сут, добавление NaOH в ABC; ■ — 180 сут, добавление NaOH в ABC; ■ — 28 сут, добавление NaOH в раствор; ■ — 180 сут, добавление NaOH в раствор

// Construction and Building Materials. — 2013. — Vol. 40. — P. 291–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.003>.

12. **Zhao, F.-Q.** Activated fly ash/slag blended cement / F.-Q. Zhao, W. Ni, H.-J. Wang [et al.] // Resources, Conservation and Recycling. — 2007. — Vol. 52. — P. 303–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.04.002>.

13. **Puertas, F.** Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products / F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso [et al.] // Cem. Concr. Res. — 2000. — Vol. 30. — P. 1625–1632. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2).

14. **Fernandez-Jimenez, A.** Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behavior / A. Fernandez-Jimenez, J. G. Palomo, F. Puertas // Cem. Concr. Res. — 1999. — Vol. 29. — P. 1313–1321. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4).

15. **Marjanovic, N.** Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends / N. Marjanovic, M. Komljenovic, Z. Bascarevic [et al.] // Procedia Engineering. — 2015. — Vol. 108. — P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.142>.

16. **Bijen, J.** Benefits of slag and fly ash / J. Bijen // Construction and Building Materials. — 1996. — Vol. 10, № 5. — P. 309–314. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00014-3).

17. **Marjanovic, N.** Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends / N. Marjanovic, M. Komljenovic, Z. Bascarevic [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 41. — P. 1421–1435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.075>.
18. **Shi, C.** A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements / C. Shi, R. L. Day // *Cem. Concr. Res.* — 1995. — Vol. 25, № 6. — P. 1333–1346. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00126-W](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00126-W).
19. **Palomo, A.** Alkali-activated fly ashes: A cement for the future / A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco // *Cem. Concr. Res.* — 1999. — Vol. 29, № 8. — P. 1323–1329. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9).
20. **Fang, G.** Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature / G. Fang, W. K. Ho, W. Tu [et al.] // *Construction and Building Materials.* — 2018. — Vol. 172. — P. 476–487. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.008>.
21. **Ding, Y.** Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review / Y. Ding, J.-G. Dai, C.-J. Shi // *Construction and Building Materials.* —

2016. — Vol. 127. — P. 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.121>.

22. **Wang, W.-C.** The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration / W.-C. Wang, H.-Y. Wang, M.-H. Lo // *Construction and Building Materials.* — 2015. — Vol. 84. — P. 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.059>.

23. **Williamson, T.** The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete / T. Williamson, M. C. G. Juenger // *Cem. Concr. Res.* — 2016. — Vol. 83. — P. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.008>.

24. **ГОСТ 10180-2012.** Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. — Введ. 2013-07-01. — М.: Стандартинформ, 2018. — 30 с.

25. **ГОСТ 18105-2010.** Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. — Введ. 2012-09-01. — М.: Стандартинформ, 2018. — 30 с. ■

Получено 24.11.19

© Г. Г. Лучникова, М. Э. Дружинина,
Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Кузнецов,
Д. В. Лысов, И. Н. Бурмистров 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VII Всероссийская конференция по наноматериалам

18–22 мая 2020 г.
ИМЕТ РАН, Москва

Цель конференции: обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе, объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

ТЕМАТИКА

- Секция 1** — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков
- Секция 2** — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах
- Секция 3** — Объемные наноматериалы
- Секция 4** — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425

Факс: (499) 135 8680

E-mail: nano@imetran.ru

Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>

К. х. н. О. Ю. Курапова^{1,2} (✉), к. х. н. С. Н. Голубев³, А. Г. Глухарев^{1,2},
д. х. н. В. Г. Конаков^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия

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

³ ООО «НТЦ Стекло и Керамика», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.824-31

ВЗАИМОСВЯЗЬ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$

Получены тетрагональные твердые растворы на основе системы $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$, стабильные до 1350 °С. Методом рН-метрического титрования смеси исходных солей исследованы конкурентные процессы гидролиза и осаждения в трехкомпонентной системе. Исследованы микроструктура и удельная поверхность прекурсоров после синтеза. Методами СТА, РФА и лазерной седиментографии проведено детальное исследование фазообразования в прекурсорах в интервале 600–1350 °С. Для всех исследованных составов показано, что при повышении температуры до 1100 °С имеет место конкурентное фазообразование, которое сопровождается деагломерацией в системе до 1000 °С.

Ключевые слова: диоксид циркония, диоксид церия, термобарьерные покрытия, лиофильная сушка, трехкомпонентная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с низкой теплопроводностью термобарьерные покрытия (ТБП) на основе керамики широко используют в турбиностроении и машиностроении для защиты металлических частей различных камер двигателей внутреннего сгорания (ДВС) от перепадов температур и высокотемпературной коррозии [1–3]. Создание защитного слоя керамики толщиной порядка 0,5 мм на поверхности металла или сплава способствует снижению температуры поверхности металла на 100–300 °С [4]. Это позволяет существенно повысить КПД газовых турбин за счет их эксплуатации при более высоких температурах (1300–1350 °С). Применение таких покрытий при 800–1100 °С, как, например, в камерах ДВС, позволяет увеличить долговечность и продолжительность работы изделий.

Для создания покрытий в настоящее время в промышленности используют тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) [5, 6]. Однако во влажной среде в условиях многократного циклического нагревания-охлаждения происходит разрушение тетрагональной фазы, сопровождаемое появлением трещин. В связи с этим продолжается

поиск новых альтернативных составов для создания функциональных ТБП. Материал для ТБП должен соответствовать следующим требованиям: иметь низкую теплопроводность, фазовую и химическую стабильность в широком интервале температур, близкие ТКЛР металла и покрытия, а также высокие механические характеристики [3]. Разница ТКЛР керамики и металлов может быть скомпенсирована за счет создания сложного многослойного покрытия, а также использования современных методик нанесения покрытий на металлическую подложку, таких как осаждение из газовой фазы или магнетронное напыление [7]. Среди перспективных материалов следует выделить в первую очередь цирконаты редкоземельных элементов [8–10], а также соединения со структурой пироксена типа $(\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [11] благодаря их высокой температуре плавления и низкой термической проводимости.

В работе [12] проведено сравнение термической проводимости и механических свойств цирконатов бария, стронция и лантана. Было показано, что $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и BaZrO_3 обладают немного более низким ТКЛР и более низкой теплопроводностью, чем YSZ. Однако эти материалы также характеризовались более низкими твердостью и модулем Юнга. В работе [11] методом ДСК и дилатометрии были измерены теплопроводность и ТКЛР. Показано, что, по сравнению с YSZ CaZrO_3 , $(\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ характеризуются более низкой теплопроводностью,



О. Ю. Курапова
E-mail: o.y.kurapova@spbu.ru

но большим ТКЛР. Вместе с тем применимость всех этих материалов сдерживается низкой трещиностойкостью.

В последние годы внимание исследователей сфокусировано в области исследования трехкомпонентных систем для новых ТБП с регулируемыми свойствами [13–15]. Несмотря на то, что знание свойств традиционных двухкомпонентных твердых растворов, а также свойств вводимых дополнительных оксидов позволяет предсказывать свойства тройных твердых растворов с помощью правил кристаллографии, применение этих правил требует полного сохранения структуры исходных компонентов. Кроме того, предсказания строги только для монокристаллических систем. Керамика же относится к поликристаллическим материалам. Введение третьего компонента может значительно изменить строение кристаллической решетки электролита, а следовательно, термическую проводимость и механические свойства. В статье [16] отмечено, что одновременное допирование двумя катионами может приводить к повышению трещиностойкости и стабильности. Для этого ионный радиус одного из допантов должен превышать радиус иона Zr^{4+} ($0,80 \text{ \AA}$ [17]), а другой должен быть меньше этого значения. В связи с этим были исследованы системы CeO_2 – Y_2O_3 – ZrO_2 , TiO_2 – Y_2O_3 – ZrO_2 , Ta_2O_5 – Y_2O_3 – ZrO_2 [13, 14, 18]. Показано, что все эти системы характеризуются узкой областью твердых растворов. Известно, что добавки TiO_2 приводят к существенному увеличению спекаемости компонентов керамики и увеличению ее прочности без изменения структуры. В работах [19, 20] керамика системы TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 была получена золь-гель методом из органических солей. На основании данных РФА предложена схематичная фазовая диаграмма. Показано, что в данной системе при 1350°C наблюдается широкая область тетрагональных твердых растворов. В работе [16] ряд составов системы TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 , соответствующих области тетрагонального твердого раствора, был получен методом твердофазного синтеза. Однако лишь несколько составов отвечали стабильному тетрагональному твердому раствору. На основании расчетных данных были получены зависимости теплоемкости, термодиффузии и термической проводимости для керамики состава $(Ce_{0,15}Ti_{0,05})Zr_{0,8}O_2$, на основании которых был сделан вывод о перспективности данной системы для ТБП. Таким образом, имеющиеся данные являются разрозненными и требуют экспериментального подтверждения. Цель настоящей работы — выявление факторов, определяющих осаждение из водного раствора солей и исследование структуры прекурсоров системы TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 при их последовательной термоэволюции в области 600 – 1350°C .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза прекурсоров состава $xTiO_2$ – $yCeO_2$ – $(100-x-y)ZrO_2$, где $x = 5$ – 10 мол. %, $y = 9$ – 18 мол. %, были использованы следующие исходные вещества: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Acrosorganics, Geel, Бельгия, 99,5 %), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acrosorganics, Geel, Бельгия, 99 %) и $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (Ленреактив, Россия, ТУ 6-09-01-279–75, > 99,5 %). Синтез проводили золь-гель методом в варианте обратного соосаждения при pH 10–11. Интервал осаждения определяли pH-метрически. В качестве реагентов использовали 0.1 М смешанный раствор, полученный растворением кристаллогидратов $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в воде. Во избежание гидролиза растворов титанил сульфата был предварительно подкислен $TiOSO_4$ (ч. д. а., ТУ 4204–77). Раствор солей добавляли по каплям в раствор аммиака при постоянном перемешивании и поддержании температуры порядка 1 – 2°C . Значение pH поддерживали посредством периодического добавления раствора аммиака в процессе синтеза. Затем образовавшийся осадок смеси гидроксидов фильтровали на воронке Бюхнера и промывали до нейтральной среды фильтрата. Для получения порошков провели лиофильную сушку образовавшегося геля (лиофилизатор Labconco, 11 chamber, USA, $0,018 \text{ мм рт. ст.}$, 20°C , 24 ч). Температура прокаливании определена на основе данных СТА. Полученный порошок прокаливали при 600 – 1350°C в течение 3 ч. Здесь и далее составы $5TiO_2$ – $9CeO_2$ – $86ZrO_2$, $10TiO_2$ – $9CeO_2$ – $81ZrO_2$ и $10TiO_2$ – $18CeO_2$ – $81ZrO_2$ обозначены как образцы 1–3 соответственно.

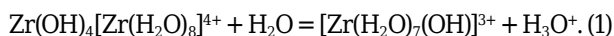
Метод pH-метрии использовали для установления конкурентных процессов осаждения и гидролиза. Для этого собирали ячейку без переноса из хлорсеребряного электрода сравнения и стеклянного индикаторного электрода. Титрование 0,1 М растворов исходных компонентов, а также смеси солей проводили при постоянном перемешивании исследуемого раствора до достижения значения pH 9,5. Для получения информации о температурах и типах процессов, происходящих в прекурсорах при их нагревании, использовали метод синхронного термического анализа (СТА, синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter). Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерения проводили в атмосфере аргона. Определение удельной площади поверхности порошков-прекурсоров и типа пор проводили методом БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера, сорбтометр ASAP 2020MP). Фазовый состав образцов после прокаливании определяли методом РФА на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-600 с использованием $Cu K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и син-

гоний использовали картотеку порошкограмм PDF, приложенных к программе [21]. Распределение агломератов по размеру в прекурсорах изучали методом лазерной седиментографии (седиментограф Horiba Partica LA-950).

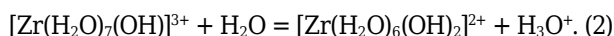
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты pH-метрического титрования исходных солей, соответствующих составам 1–3, а также смеси солей раствором аммиака.

За исключением раствора нитрата церия, на кривых зависимости pH от объема наблюдается пологий участок, отвечающий конкуренции процессов гидролиза и осаждения. За счет солевого фона гидролиз сульфата титанила в смеси солей оказывается в значительной степени подавлен. Кривые титрования смеси солей смещены вправо из-за предварительного подкисления раствора. На всех кривых титрования, как нитрата цирконила, так и смеси солей (составы 1–3) в области pH 0,8–3 наблюдается пологий участок, отвечающий гидролизу. На первой стадии гидролиз протекает по реакции



Наличие перегиба, начинающегося при pH ~2,5, связано с осаждением гидроокиси в процессе нейтрализации соли. Параллельно протекает гидролиз по второй стадии:



Вплоть до pH 8,8 формируется гелеобразный осадок, и наконец при pH 9–9,5 кривая титрования выходит на плато, соответствующее образованию аммиачного буферного раствора. Появление гидроксида из нитрата церия наблюдается после первых капель добавления аммиака, чему соответствует резкий скачок pH на графике. Форма кривых титрования смеси солей 1–3 схожа с кривой, полученной для нитрата цирконила. Однако в случае смеси солей участок, соответствующий гидролизу, значительно растянут, что связано с гидролизом титанила. В случае состава 1 выраженного перегиба на кривой титрования не наблюдается и соосаждение солей протекает в одну стадию. На кривой состава 2 с добавкой 10 мол. % TiO_2 на начальном участке процессы гидролиза являются доминирующими в системе и осаждение начинается только при добавлении ~9,5–10 мл щелочи. Для их подавления необходимо проводить обратное соосаждение, когда небольшие порции солей добавляются в избыток осадителя. Прекурсоры трехкомпонентной системы были получены методом обратного соосаждения с последующей лиофильной сушкой. Микроструктура полученных порошков была исследована методом БЭТ (рис. 2).

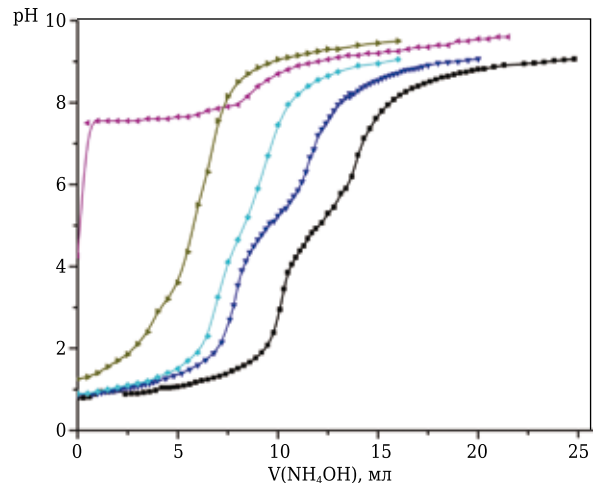


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования исходных компонентов и смеси солей: ◆ — состав 1; ■ — состав 2; ▴ — состав 3; ◆ — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; ◆ — $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$

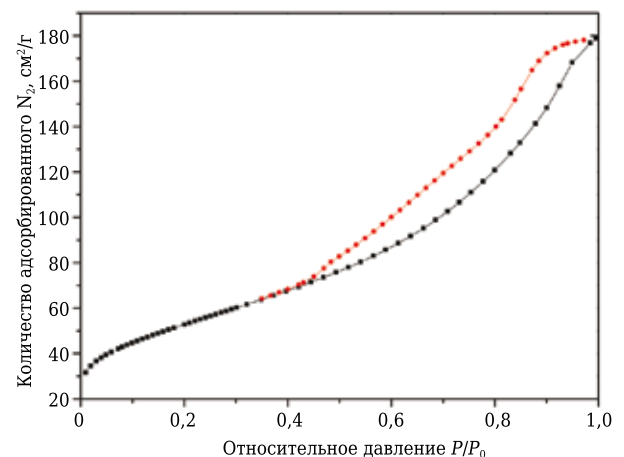


Рис. 2. Кривые адсорбции-десорбции для состава 1 (5TiO_2 – 9CeO_2 – 86ZrO_2) по методу БЭТ: ■ — адсорбция; ◆ — десорбция

Полученная изотерма относится к V типу изотерм адсорбции, характерному для оксидных материалов, и свидетельствует о губчатоподобной структуре полученного порошка. Схожие данные получены для всех составов. Удельная поверхность образцов 1–3 составила 190,47, 230,63 и 206,75 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно (табл. 1). По всей видимости, такая развитая поверхность обусловлена как неплотной упаковкой частиц в порошке после лиофильной сушки, так и наличием мезопор, что подтверждается довольно

Таблица 1. Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ и размер пор $d_{\text{пор}}$ по данным БЭТ, а также температура кристаллизации, полученная из кривых ДСК в порошках-прекурсорах после лиофильной сушки

Показатель	Состав 1	Состав 2	Состав 3
$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	190,47	230,63	206,75
$d_{\text{пор}}$, нм	4, 12	4, 6, 12	5, 20
Температура кристаллизации, °С	768,8	613,7	559,1

малой разницей между ветвями сорбции и десорбции, а также наличием перегиба на кривой десорбции. Действительно, все образцы характеризуются би- и тримодальным распределением мезопор (табл. 2), диаметр которых варьируется от 4 до 20 нм.

Для того, чтобы проследить фазообразование в прекурсорах 1–3 с температурой, их прокаляли при температурах выше фазового перехода, т. е. 600–800 °С (см. табл. 1), а также при 1100 и 1350 °С. Интервал выбранных температур прокаливания обусловлен температурой эксплуатации ТПБ [4]. На рис. 3 показаны дифрактограммы, полученные для образцов 1

и 2, прокаленных при 800–1350 °С в течение 3 ч, в табл. 2 приведен фазовый состав всех образцов.

После прокаливания при 800 °С фазовый состав образцов 1 и 2 соответствует тетрагональному твердому раствору на основе диоксида циркония без примеси других фаз. Такой же результат был получен для образца 3 после прокаливания при 600 °С. Повышение температуры до 1100 °С способствует росту интенсивности рефлексов, отвечающих тетрагональному твердому раствору на дифрактограммах. Образец 1 остается однофазным, в то время как в образцах 2 и 3 появляются следовые примеси других фаз. В случае образца 2 (состав $10\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}81\text{ZrO}_2$) появляется примесь моноклинной фазы, а в случае образца 3 — примесь флюоритоподобного диоксида церия. При увеличении температуры до 1350 °С для образца 1 (состав $5\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}81\text{ZrO}_2$) наблюдается разрушение тетрагонального твердого раствора с образованием трех фаз моноклинного диоксида циркония с примесью оксидов церия и титана. Схожая картина наблюдается в случае образца 3 с добавками 5 мол. % TiO_2 и 18 мол. % CeO_2 , когда наблюдается образование моноклинного твердого раствора с примесью диоксида титана (см. табл. 2). Полученные данные несколько противоречат данным схематичной фазовой диаграммы [19], где область тетрагонального твердого раствора ограничена 20 мол. % CeO_2 и 15 мол. % TiO_2 . При этом в публикации [16] было показано, что при продолжительной выдержке при 1350 °С разрушение состава, содержащего 5 мол. % TiO_2 , начинается после 8 ч. Таким образом, видно, что фазовый состав и кинетика фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{--}\text{CeO}_2\text{--}\text{ZrO}_2$ в значительной степени зависят от выбора методики синтеза прекурсоров и керамики.

В отличие от образцов 1 и 3, фазовый состав образца 2 соответствует тетрагональному твердому раствору на основе диоксида циркония с примесью диоксида церия порядка 2–3 мас. %. Согласно работам [16, 19] улучшенная фазовая стабильность может быть связана со скоплением дефектов в катионной подрешетке при одновременном введении ионов Ce^{4+} и Ti^{4+} со значительно отличающимися радиусами, 1,02 и 0,42 Å соответственно. Еще одним фактором, влияющим на стабильность твердых растворов, является дисперсность порошков-прекурсоров. Для всех составов после лиофильной сушки и последующей термообработки при 600–1100 °С были получены распределения агломератов по размеру в прекурсорах, а также распределения по «числу частиц», то есть доле частиц определенного диаметра относительно общего числа частиц в исследуемом образце. Из полученных распределений был определен средний размер

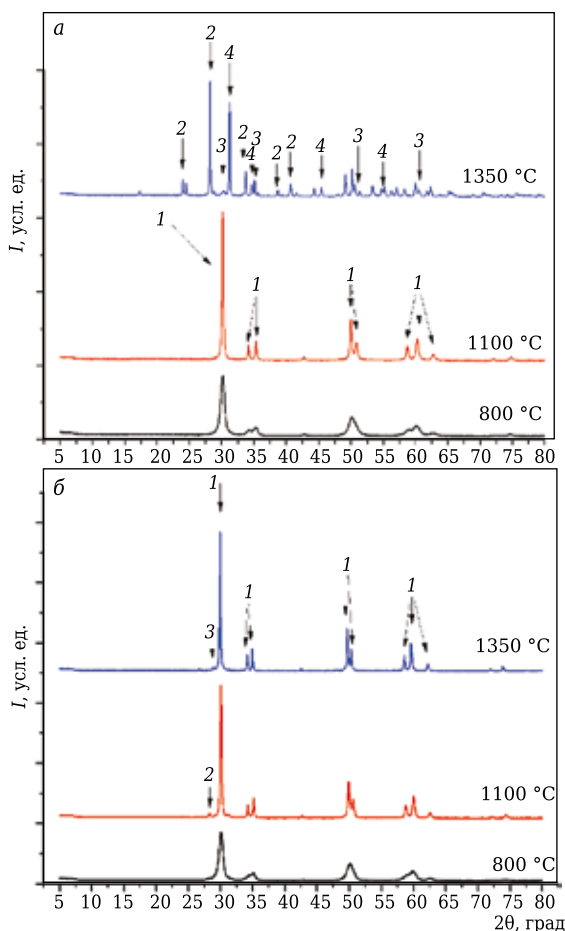


Рис. 3. Дифрактограммы образцов составов 1 (а) и 2 (б) после прокаливания при 800–1350 °С в течение 3 ч: 1 — тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония; 2 — моноклинный диоксид циркония; 3 — флюоритоподобный диоксид церия; 4 — диоксид титана

Таблица 2. Фазовый состав образцов 1–3 после прокаливания при 600–1350 °С в течение 3 ч

Температура прокаливания, °С	Состав 1	Состав 2	Состав 3
600	—	—	1
800	1	1	1 + 3 (следы)
1100	1	1 + 2 (следы)	1 + 3 (следы)
1350	2 + 3 + 4	1 + 3 (следы)	2 + 4

агломератов и его изменение с ростом температуры прокаливания (рис. 4).

Порошки 1–3 после синтеза являются микроразмерными ($d_{\text{ср}}$ составляет 1,5, 1,9 и 1,25 мкм). В целом общий ход кривых незначительно меняется в зависимости от количества добавки CeO_2 и TiO_2 , а именно для всех составов дисперсность заметно снижается до 74–170 нм с увеличением температуры вплоть до 1000 °С. От комнатной температуры и до температур кристаллизации прекурсоров (559–769 °С, см. табл. 1) деагломерация наблюдается за счет процессов удаления дисперсионной, структурно-связанной воды. Эти процессы сопровождаются медленной перестройкой губчатоподобной структуры в глобулярную [22]. Дальнейшее уменьшение размеров агломератов в прекурсорах 1–3 с ростом температуры, по всей видимости, связано с кристаллизацией тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония и, далее, конкурентным фазообразованием для составов 1–3 (см. рис. 3). Пики на дифрактограммах образцов 1 и 2, прокаленных при 800 °С, довольно уширены и имеют сравнительно невысокую интенсивность. Это указывает на значительную долю аморфности образцов даже после прокаливания при 800 °С, что подтверждает высказанное предположение. Дальнейший рост температуры (≥ 1000 °С) ведет к спеканию агломератов, сопровождаемому довольно резким снижением дисперсности прекурсоров. При 1100 °С средний размер агломератов составляет уже 510–560 нм. Необходимо отметить, что при 1100 °С фазовый состав образцов практически не меняется (см. табл. 2), что позволяет судить о завершении процессов кристаллизации.

Образец 2 (состав $10\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}71\text{ZrO}_2$) характеризуется высокой фазовой стабильностью вплоть до 1350 °С и может рассматриваться как перспективный состав для получения ТБП с регулируемой структурой и свойствами. Образец 1 (состав $5\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}86\text{ZrO}_2$), фазовый состав которого отвечает тетрагональному твердому раствору без примесей вплоть до 1100 °С, что соответствует рабочим температурам камер внутреннего сгорания. Таким образом, образец 1 также может рассматриваться в качестве состава для получения ТБП в более узком интервале температур.

Библиографический список

1. **Hardwicke, C. U.** Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review / C. U. Hardwicke, Y. C. Lau // J. Therm. Spray Technol. — 2015. — Vol. 22. — P. 564–576. <https://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>.
2. **Miller, R. A.** Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions / R. A. Miller // Journal of thermal spray technology. — 1997. — Vol. 6, № 1. — P. 35–42. <https://doi.org/10.1007/BF02646310>.

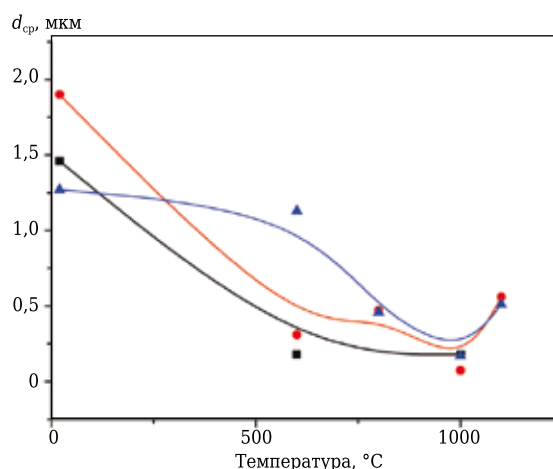


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц от температуры для образцов составов 1 (■), 2 (●) и 3 (▲)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом pH-метрии показано, что с увеличением содержания сульфата титанила в исходном растворе гидролиз начинает преобладать в конкурентных процессах осаждения-гидролиза. С помощью метода БЭТ показано, что прекурсоры после синтеза обладают развитой удельной площадью поверхности $\sim 190\text{--}230$ м²/г, что связано как с наличием мезопор, так и с неплотной упаковкой частиц в порошках. С использованием методов РФА, лазерной седиментографии и СТА показано, что кристаллизация тетрагонального твердого раствора в системе $5\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}86\text{ZrO}_2$ сопровождается конкурентным фазообразованием и деагломерацией частиц вплоть до 1000 °С. Состав $10\text{TiO}_2\text{--}9\text{CeO}_2\text{--}71\text{ZrO}_2$ характеризуется фазовой стабильностью вплоть до 1350 °С и может рассматриваться как перспективный состав для получения ТБП с регулируемой структурой и свойствами.

Исследование выполнено при поддержке гранта президента РФ для молодых ученых № 75-15-2019-210. Исследования микроструктуры проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов». Данные СТА получены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

3. **Kumar, V.** Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review / V. Kumar, K. Balasubramanian // Progress in Organic Coatings. — 2016. — Vol. 90. — P. 54–82. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.019>.
4. **Padture, N. P.** Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications / N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan // Science. — 2002. — Vol. 296, № 5566. — P. 280–284. <https://dx.doi.org/10.1126/science.1068609>.

5. **Jamali, H.** Fabrication and evaluation of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings / *H. Jamali, R. Mozafarina, R. ShojaRazavi [et al.]* // *Current Nanoscience*. — 2012. — Vol. 8, № 3. — P. 402–409.
6. **Lima, R. S.** Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects / *R. S. Lima, B. R. Marple* // *Materials Science and Engineering: A*. — 2008. — Vol. 485, № 1/2. — P. 182–193.
7. **Rezanka, S.** Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD / *S. Rezanka, G. Mauer, R. Vaßen* // *Journal of Thermal Spray Technology*. — 2014. — Vol. 23, № 1/2. — P. 182–189.
8. **Hongming, Z.** Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings / *Z. Hongming, Y. Danqing* // *Journal of Rare Earths*. — 2008. — Vol. 26, № 6. — P. 770–774.
9. **Mahade, S.** Erosion performance of gadolinium zirconate-based thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray / *S. Mahade, N. Curry, S. Björklund [et al.]* // *Journal of Thermal Spray Technology*. — 2017. — Vol. 26, № 1/2. — P. 108–115.
10. **Zhang, J.** Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review / *J. Zhang, X. Guo, Y. G. Jung, L. Li, J. Knapp* // *Surface and Coatings Technology*. — 2017. — Vol. 323. — P. 18–29.
11. **Ejaz, N.** Thermo-physical properties measurement of advanced TBC materials with pyrochlore and perovskite structures / *L. Ali, A. Ahmad, M. Mansoor [et al.]* // *Key Engineering Materials*. — Trans. Tech. Publications. — 2018. — Vol. 778. — P. 236–244.
12. **Vassen, R.** Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / *R. Vassen, X. Cao, F. Tietz [et al.]* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.
13. **Zhao, M.** Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ / *M. Zhao, W. Pan* // *Acta Mater.* — 2013. — Vol. 61, № 14. — P. 5496–5503.
14. **Pitek, F. M.** Opportunities for TBCs in the ZrO₂-YO_{1.5}-TaO_{2.5} system / *F. M. Pitek, C. G. Levi* // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, № 12. — P. 6044–6050.
15. **Kim, D. J.** Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia / *D. J. Kim, J. W. Jang, H. L. Lee* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, № 6. — P. 1453–1461.
16. **Wang, J.** Phase stability and thermo-physical properties of ZrO₂-CeO₂-TiO₂ ceramics for thermal barrier coatings / *J. Wang, J. Sun, Q. Jing [et al.]* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 38, № 7. — P. 2841–2850.
17. **Shannon, R. D. T.** Effective ionic radii in oxides and fluorides / *R. D. T. Shannon, C. T. Prewitt* // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. — 1969. — Vol. 25, № 5. — P. 925–946.
18. **Han, Z.** A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ graded thermal barrier coatings / *Z. Han, B. Xu, H. Wang, S. Zhou* // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, № 9–11. — P. 5253–5256.
19. **Pandolfelli, V. C.** Sintering and microstructural studies in the system ZrO₂-TiO₂-CeO₂ / *V. C. Pandolfelli, M. Rainforth, R. Stevens* // *Journal of Materials Science*. — 1990. — Vol. 25, № 4. — P. 2233–2244.
20. **Krogstad, J. A.** Opportunities for improved TBC durability in the CeO₂-TiO₂-ZrO₂ system / *J. A. Krogstad, M. Lepple, C. G. Levi* // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 221. — P. 44–52.
21. Картоотека порошковых дифракционных (powder diffraction file, PDF-2). Release 2007.
22. **Kurapova, O. Y.** Thermal evolution of the microstructure of calcia stabilized zirconia precursors manufactured by cryochemical technique / *O. Y. Kurapova, D. V. Nechaeva, A. V. Ivanov, S. N. Golubev, V. M. Ushakov, V. G. Konakov* // *Reviews on Advanced Materials Science*. — 2016. — Vol. 47. — P. 95–104. ■

Получено 12.11.19

© О. Ю. Курапова, С. Н. Голубев,
А. Г. Глухарев, В. Г. Конаков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. Ю. Синицын¹ (✉), к. т. н. В. Н. Аникин¹, С. А. Ерёмин¹,
к. т. н. А. Г. Юдин¹, К. О. Чупрунов¹

¹ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС)», Москва, Россия

УДК 669.056.9

ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА УУКМ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Рассмотрены слоистые жаростойкие покрытия для аэрокосмических применений, полученные методом атмосферно-плазменного напыления (АПН). В качестве материала покрытий выбраны, мас. %: 1 — $20(\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3) + 80\text{MoSi}_2$; 2 — $10(\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3) + 90\text{MoSi}_2$. Наблюдается увеличение прочности образцов с покрытиями с уменьшением толщины подслоя и увеличением доли MoSi_2 . Установлено, что покрытие состава 2 полностью удовлетворяет условиям испытаний на жаростойкость и, предположительно, деформируется пластически.

Ключевые слова: атмосферное плазменное напыление, углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), жаростойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) представляют собой композиты, 2D-армированные углеродными волокнами, с пироуглеродной матрицей. УУКМ в последнее время активно применяют в качестве отдельных элементов аэрокосмических транспортных средств: в частях и соплах ракетных газотурбинных двигателей (ГТД), кромках несущих поверхностей и обшивке гиперзвуковых самолетов, так как они способны удовлетворять все возрастающим требованиям. Это достигается благодаря тому, что они имеют высокую удельную прочность и жесткость при низкой плотности, модуль упругости 12,8 ГПа и ТКЛР $<5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, что снижает конечный вес аппарата и расходы на топливо.

При всех своих достоинствах УУКМ активно окисляется кислородом [1–4]. Существует потребность в защитном покрытии, способном работать в течение (по меньшей мере) 400 с при 1700 °С и 20 с при 2100 °С при скорости набегающего потока более 2000 м/с.

Согласно критерию Кинджери, термостойкость покрытия прямо пропорциональна

его теплопроводности и пределу прочности при растяжении и обратно пропорциональна модулю Юнга и ТКЛР. Кроме того, с физикомеханической точки зрения термостойкость может быть повышена благодаря использованию компонентов композиционного покрытия, образующих в процессе его работы стеклофазы, способные залечить образующиеся трещины, а также отражающую тепловой поток стекловидную пленку.

Для достижения поставленных целей в работе использованы многослойные защитные покрытия из тугоплавких соединений с относительно высокой теплопроводностью в сочетании с относительно невысоким значением ТКЛР. Этим требованиям удовлетворяют покрытия на основе тугоплавких оксидов циркония и гафния (ТКЛР $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹).

Известно, что для ZrO_2 , который обладает высоким пределом прочности при изгибе и сжатии, важную роль играет фазовое состояние, поскольку цирконий и его оксид являются полиморфными и имеют три фазы: стабильную моноклинную α , метастабильную тетрагональную β и нестабильную кубическую γ . Тетрагональная фаза является наиболее прочной и имеет наибольшее значение ударной вязкости. Это достигается путем частичной стабилизации ZrO_2 добавкой 2–3 мас. % Y_2O_3 , что позволяет получать керамику, состоящую из небольших метастабильных тетрагональных частиц. С увеличением доли



Д. Ю. Синицын
E-mail: sindime@list.ru

тетрагональной фазы возрастает трансформационное упрочнение [5, 6].

При плазменном нанесении из-за высокой скорости осаждения в покрытии системы $ZrO_2-Y_2O_3$ присутствует тетрагональная фаза, наличие которой для покрытий с плазменным напылением является весьма желательным, поскольку $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение происходит не по мартенситному механизму [7]. Наиболее часто в покрытиях системы $ZrO_2-Y_2O_3$ для повышения адгезии и снижения термических напряжений, вызванных разницей ТКЛР подложки и покрытия, используется нанесение подслоя $MeCrAlY$, где Me — Ni, Co.

Авторы многих работ получали кубическую модификацию ZrO_2 путем осаждения многослойного ZrO_2 с 20 мас. % Y_2O_3 (покрытие толщиной 80 мкм) методом АПН на установке Inconel 713 C с подслоем NiAl толщиной 50 мкм. Сопротивление ползучести резко падало выше 600 °С, что также отрицательно сказывается на жаростойкости [8]. При этом ресурс работы покрытий $ZrO_2-Y_2O_3$ ограничен лишь 1100 °С. Это связано с разностью ТКЛР подложки и покрытия, что приводит к возникновению термических напряжений, растрескиванию и последующему разрушению покрытия [9–11].

В работе [12] методом электрического искрового спекания был создан композит на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ и 20 мас. % диспергированных частиц $MoSi_2$ с эффектом самозалечивания в условиях циклического окисления от 1100 до 1300 °С. Пористость составляла около 16 об. %. Трещин не обнаружено, в то время как есть зерна оксида кремния, образовавшиеся при температуре выше 1000 °С на границах зерен толщиной 0,6 мкм и предотвращающие образование летучего MoO_3 из Mo_5Si_3 . При взаимодействии с диоксидом кремния образуется циркон, действующий как диффузионный барьер для кислорода. Работа [12] привела к идее использования в качестве основного компонента покрытия $MoSi_2$, имеющий ТКЛР $5,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, способный снижать общий ТКЛР покрытия, создавать систему жаростойких слоев и образовывать стекловидные тугоплавкие фазы на основе циркона. Данная система должна состоять из барьерного слоя (подслоя) и внешнего слоя (покрытия) с плавным увеличением ТКЛР от подложки к покрытию и увеличением толщины от слоя к слою. Для нанесения покрытий были выбраны следующие составы, мас. %: 1 — $20(ZrO_2-8Y_2O_3) + 80MoSi_2$, 2 — $10(ZrO_2-8Y_2O_3) + 90MoSi_2$. Покрытия такого состава имеют эффект самозалечивания с одновременной стабилизацией высокотемпературной кубической модификации. Это позволило избавиться от остаточных термических напряжений, связанных с разностью удельных объемов различных полиморф-

ных модификаций, и не допустить развития трещин в покрытии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы УУКМ размером $60 \times 10 \times 5$ мм с покрытиями составов 1 ($20(ZrO_2-8Y_2O_3) + 80MoSi_2$) и 2 ($10(ZrO_2-Y_2O_3) + 90MoSi_2$) с толщиной подслоя 100–150 мкм для серии 1 и 20–40 мкм для серии 2) испытаны на трехточечный изгиб. Получены значения прочности покрытий для образцов (по 5 образцов с покрытием каждого состава) и среднее значение по диаграмме напряжение – изгиб для образцов с различной толщиной подслоя.

Измерение прочности образцов с покрытиями проводили методом трехточечного изгиба на установке BUELERAutomet 250 по ГОСТ 14019–80 (СТ СЭВ 474-38, ИСО 7438–85) с предварительным выравниванием поверхности с использованием шлифовального диска Р120.

Для проведения качественной оценки воздействия тормозного давящего в плотных слоях атмосферы газового потока на поверхность образца с покрытием состава 2 был смоделирован процесс воздействия окислительной атмосферы при нагреве образца под давлением и без давления. При этом в данной модели срыв потока (наличие краевого эффекта абразивного сноса покрытия высокоскоростным потоком) не учтен. Для этого был подготовлен пуансон цилиндрической формы меньшего размера, чем размер экспериментального образца. Это позволило получить две области исследования: одну область подвергали только высокотемпературному нагреву, вторую — высокотемпературному нагреву и воздействию давящего усилия (рис. 1).

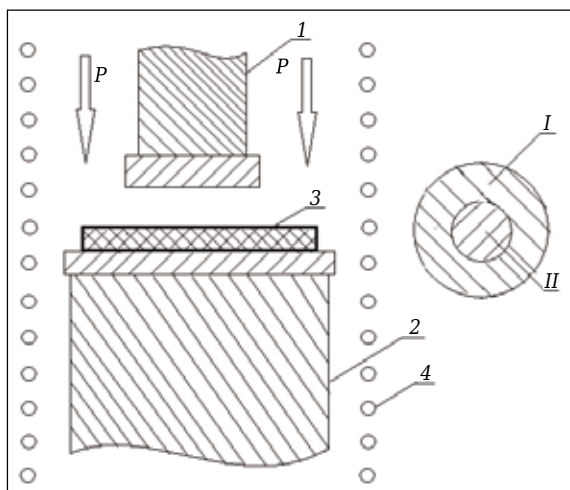


Рис. 1. Схема испытания образца: 1 — верхний пуансон; 2 — нижний пуансон; 3 — образец; 4 — нагревательный элемент; I — зона, подвергнутая только воздействию высоких температур; II — зона, подвергнутая одновременно воздействию высоких температур и давления; P — направление давления прессования

Образцы размером 100×100×7 мм испытывали на жаростойкость с помощью двойной установки высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления [13, 14] (рис. 2) при воздействии теплового потока со скоростью выше 2000 м/с при условиях: угол воздействия 30, 60, 90 град; время воздействия 400 с при 1700 °С и 20 с при 2100 °С. Расход топлива (керосина) составлял 10–25 л/ч и окислителя (кислорода) 500–900 л/мин.

Фазовый анализ образцов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на кобальтовом и хромовом излучении с изогнутым координатно-чувствительным детектором. Съемку проводили по схеме Брэгга – Брентано.

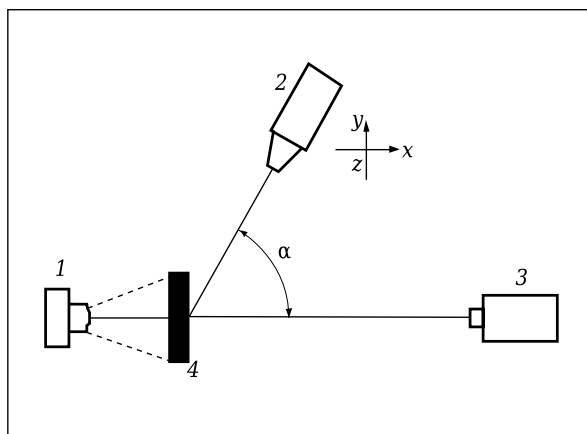


Рис. 2. Стенд для испытаний на жаростойкость: 1 — ИК тепловизор FlirT 640; 2 — плазменный пистолет K2; 3 — ИК пирометр Impras 140; 4 — образец

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания на жаростойкость

При испытании газопламенным потоком с помощью кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ) при угле воздействия 30° образца с покрытием состава 1 при 1700 °С в течение 400 с не произошло изменения морфологии. Наибольшее изменение толщины составило 1,21 %, а массы — 0,006 %, а при 2100 °С в течение 20 с эти показатели составили 2,48 и 0,097 %. Унос покрытия в пятне воздействия неравномерен из-за градиента температур (рис. 3).

При испытании газопламенным потоком покрытие состава 1 прогорело через 17 с после начала испытаний при угле воздействия 90°, произошло частичное отслоение и началось воздействие на основу (рис. 4, в). Распределение температурного поля равномерно в области подачи. Вокруг области воздействия покрытие потемнело, что говорит о его окислении, и частично оплавилось, о чем свидетельствуют следы брызг.

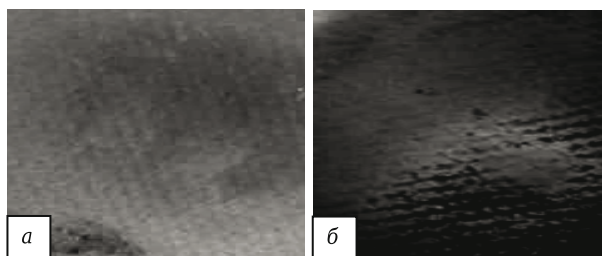


Рис. 3. Фотографии образца с покрытием состава 1 после испытаний КАГ: а — 400 с при 1700 °С; б — 20 с при 2100 °С

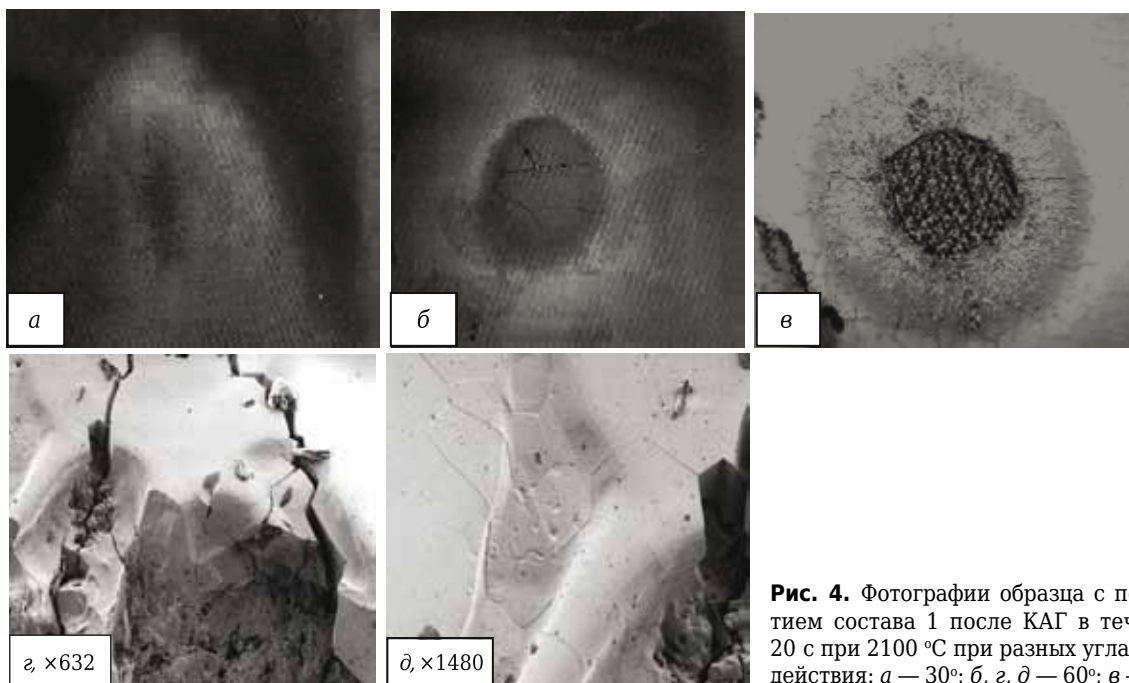


Рис. 4. Фотографии образца с покрытием состава 1 после КАГ в течение 20 с при 2100 °С при разных углах воздействия: а — 30°; б, г, д — 60°; в — 90°

При угле воздействия 60° (рис. 4, б, г, д) распределение тепла более интенсивно, чем при нормальном воздействии, и покрытие выдерживает 20 с без разрушения, но при этом частично окисляется, в нем образуются трещины как результат релаксации термических напряжений. Для воздействия же под углом 30° наблюдаются небольшие следы окисления и нагара (рис. 4, а).

В образце с покрытием состава 2 при испытании газопламенным потоком с помощью КАГ при 1700°C в течение 400 с практически не произошло изменения морфологии. Наибольшее изменение толщины составило 1,11 %, массы — 0,005 %, а при 2100°C в течение 20 с эти показатели составили 1,84 и 0,077 %. Покрытие состава 1 распределено неравномерно из-за градиента температур (рис. 5).

При воздействии газоплазменного потока плазмотрона под углом 30° образец прошел испытание без значительных изменений, сетка трещин образовалась лишь в окисленном слое из-за релаксации термических напряже-

ний при интенсивном воздействии, при этом отслоения не произошло (рис. 6, а). При 60° также разрушения не произошло, но изменился цвет из-за окисления (рис. 6, б, г, д). При нормальном воздействии (90°) образовалась сеть трещин, и при остывании произошел скол одного из фрагментов. Также по изменению цвета наблюдалось окисление покрытия (рис. 6, в).

Установлено, что образец с покрытием состава 2 выдерживает как долговременные испытания при 1700°C в течение 400 с, так и кратковременные в течение 20 с при 2100°C и имеет наименьшие изменения толщины и массы.

Испытания на трехточечный изгиб

Результаты испытаний образцов с покрытиями с толщиной подслоя 100–150 мкм представлены на рис. 7 и в табл. 1.

Кривые на диаграммах напряжение – изгиб имеют аналогичный характер для покрытий, при этом напряжения резко нарастают, а затем происходит разрушение покрытий с последующим разрушением волокнистых слоев УУКМ (см. рис. 7, б), что может свидетельствовать о хрупком характере разрушения покрытия и высоком модуле упругости. Результаты испытаний образцов с покрытиями толщиной подслоя 20–40 мкм представлены в табл. 2 и на рис. 8. Покрытие состава 2 имеет, вероятно, пластичный (вязкий) характер разрушения за счет меньшей общей толщины покрытия. С уменьшением толщины подслоя и увеличением доли дисилицида молибдена в покрытии возрастает прочность образцов при испытании на трехточечный изгиб.

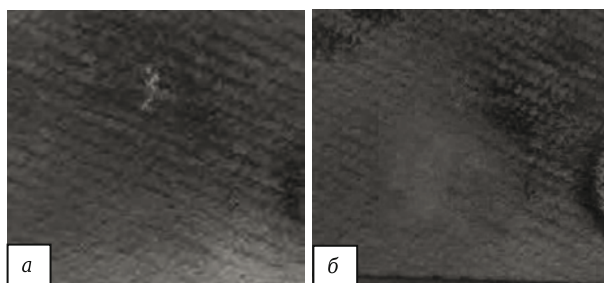


Рис. 5. Фотографии образца с покрытием состава 2 после испытаний КАГ, угол 30° : а — 400 с при 1700°C ; б — 20 с при 2100°C

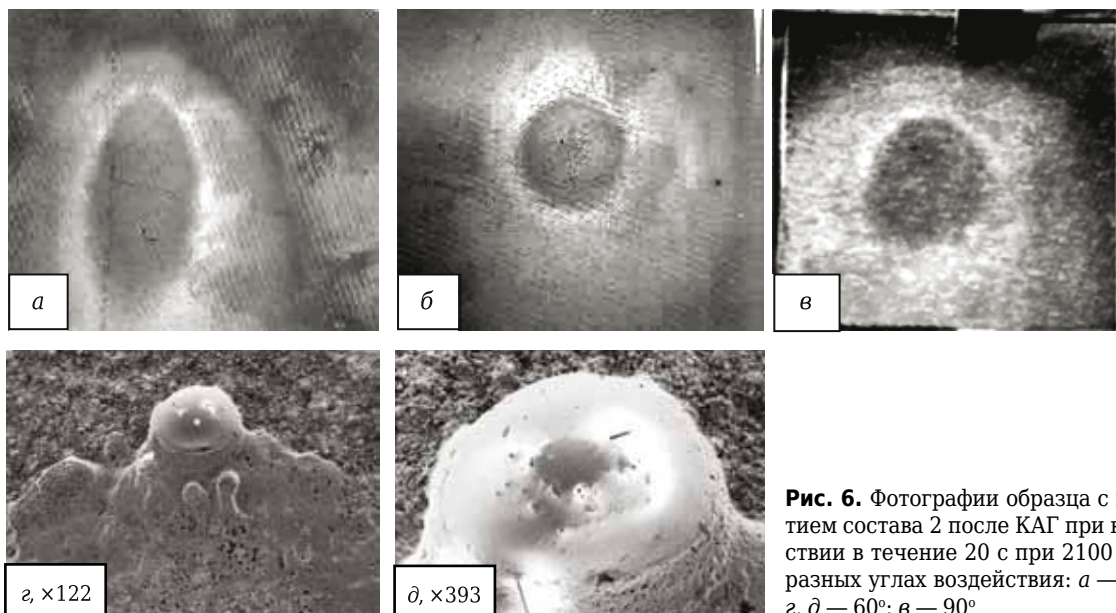


Рис. 6. Фотографии образца с покрытием состава 2 после КАГ при воздействии в течение 20 с при 2100°C при разных углах воздействия: а — 30° ; б, г, д — 60° ; в — 90°

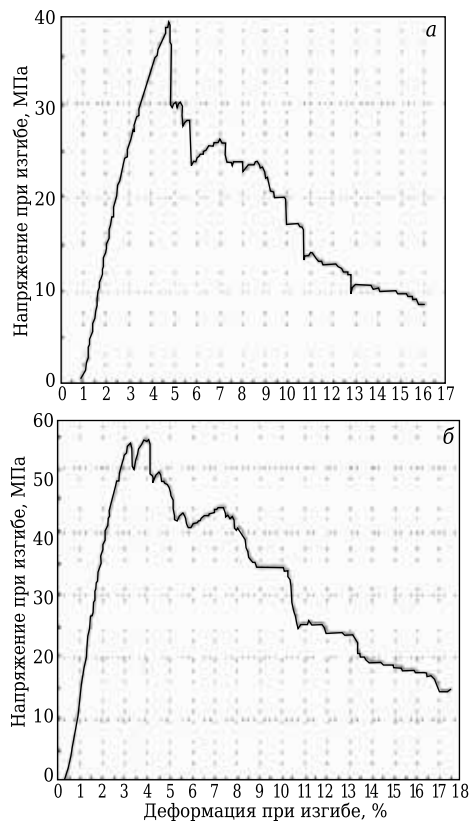


Рис. 7. Диаграмма напряжение – изгиб для образцов с покрытиями составов 1 (а) и 2 (б) с толщиной подслоя 100–150 мкм

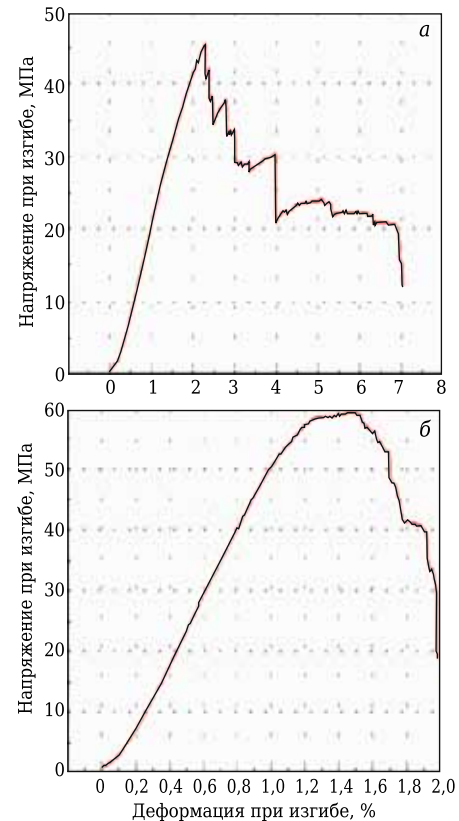


Рис. 8. Диаграмма напряжение – изгиб для образцов с покрытиями составов 1 (а) и 2 (б) с толщиной подслоя 20–40 мкм

Таблица 1. Результаты испытания на прочность образцов с покрытиями составов 1 и 2 с толщиной подслоя 100–150 мкм

Образец	Максимальная нагрузка, Н	Предел прочности, МПа	Прогиб при максимальной нагрузке, мм
Состав 1	1040,32	38,761	0,86
Состав 2	1520,13	54,509	0,70

Таблица 2. Результаты испытания на прочность образцов с покрытиями составов 1 и 2 с толщиной подслоя 20–40 мкм

Образец	Максимальная нагрузка, Н	Предел прочности, МПа	Прогиб при максимальной нагрузке, мм
Состав 1	899,38	45,547	0,60
Состав 2	779,93	59,509	0,50

Испытания под давлением при 2000 °С (газодинамический тормозной поток)

Покровение состава 2 показало наилучший результат при испытаниях на жаростойкость. Далее эти образцы были испытаны на установке горячего прессования в условиях, подобных воздействию высокотемпературного потока в верхних слоях атмосферы, воспроизводящих одновременное воздействие давящего усилия (использовалось давление пуансона) и температуры, чтобы определить характер разрушения покрытия. Испытание проводилось при 2000 °С и давлении 20 МПа. Виден плавный переход из зоны без давящего воздействия в зону, которая была подвергнута воздействию давящего усилия (рис. 9).

Такой плавный переход говорит о том, что под воздействием давящего усилия покрытие пластически деформируется, при этом сохраня-



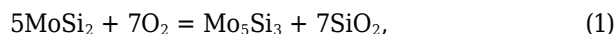
Рис. 9. Изображение поперечного среза покрытия в переходной области

ется его целостность, а отсутствие трещин как на поверхности, так и на поперечном изломе говорит о его высокой прочности.

Фазовый анализ до и после испытаний на жаростойкость

В покрытиях составов 1, 2 обнаружен тугоплавкий низший силицид и оксид молибдена: $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$, $h\text{-MoO}_3$ как результат окисления, типичного для плазменного процесса, кубический диоксид циркония $c\text{-ZrO}_2$ типа флюорита и твердый раствор с иттрием в качестве атома замещения состава $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ (рис. 10). При возникновении кубической или тетрагональной фазы (тетрагональное искажение решетки) зарождающаяся в матрице MoSi_2 первичная трещина при движении будет тормозиться и многократно отклоняться, также будет происходить трансформационное упрочнение [15].

Образование Mo_5Si_3 и MoO_3 объясняется особенностью нанесения покрытия и окислением MoSi_2 по реакциям:



По реакции (1) образуется кремнезем, порции которого обновляются при улетучивании MoO_3 , что восстанавливает жаростойкую пленку [16]. Диффузия O_2 через пленку SiO_2 будет определять жаростойкость покрытия. Выше 2000–2050 °С происходит испарение SiO , разрушающее пленку [17]. Однако SiO_2 может взаимодействовать с ZrO_2 с образованием ZrSiO_4 , предотвращающего образование SiO и дополнительно защищающего от окисления.

При РФА чистого циркона не обнаружено. В покрытии может образоваться твердый раствор на основе циркона с измененными параметрами решетки $a = 0,6808$ нм, $c = 0,5934$ нм (параметры исходной решетки: $a = 0,6584$ нм, $c = 0,5969$ нм).

Можно рассчитать изменение межплоскостного расстояния d при изменении параметров решетки:

$$\Delta d = d_{\text{исх}} / (d_{\text{исх}} - d_{\text{изм}}) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где $d_{\text{исх}}$ — исходное межплоскостное расстояние, Å; $d_{\text{изм}}$ — измененное межплоскостное расстояние, Å.

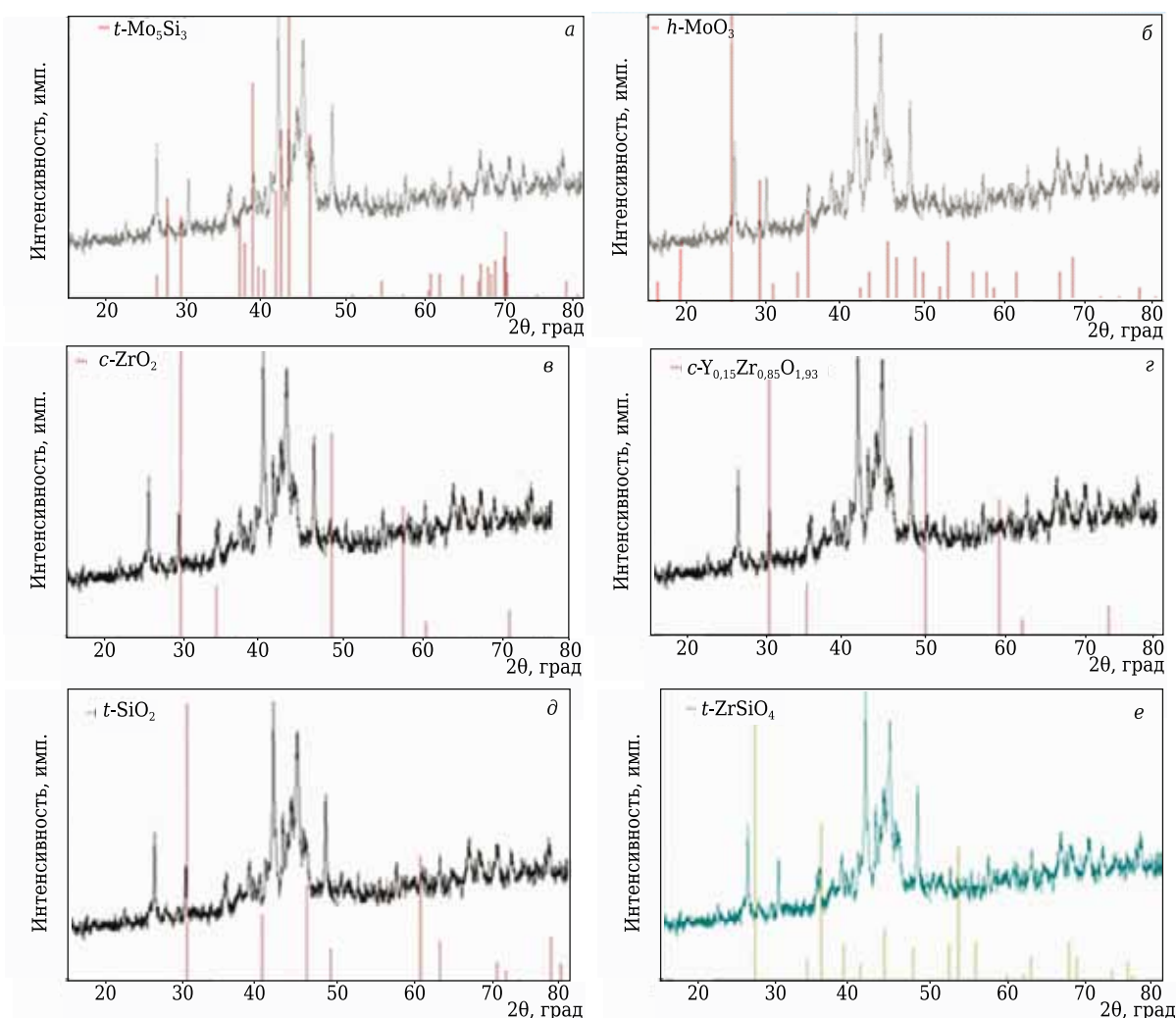


Рис. 10. Рентгенограмма образцов с покрытиями составов 1 и 2 до испытаний (фазовый состав одинаков; приведены рентгенограммы для состава 2)

Межплоскостное расстояние d рассчитывают по формуле для тетрагональной решетки:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (4)$$

где $a = b \neq c$ — параметры решетки, Å; (hkl) — индексы плоскости Миллера.

При расчете наиболее плотноупакованной плоскости (111) Δd не превышает 2,1 % и находится в пределах области устойчивости твердого раствора. Радиус $r_{\text{Si}} \ll r_{\text{Zr}}$, следовательно, предполагаемый твердый раствор может иметь тип внедрения, и внедренный атом кремния будет растягивать решетку и создавать в ней растягивающие напряжения (рис. 11). При температуре выше 1773 К изменение энергии Гиббса (ΔG^T) образования циркона становится меньше нуля. Учитывая, что температура испытания превышает 1773 К, его об-

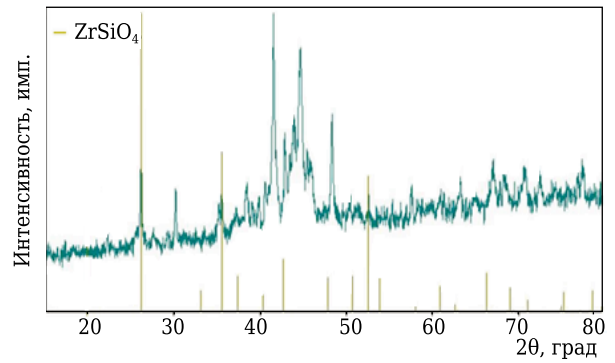


Рис. 11. Рентгенограмма циркона с измененными параметрами решетки для образцов с покрытиями составов 1 и 2

разование при воздействии высокоэнтальпийного потока еще более вероятно, что является еще одним доказательством предположения

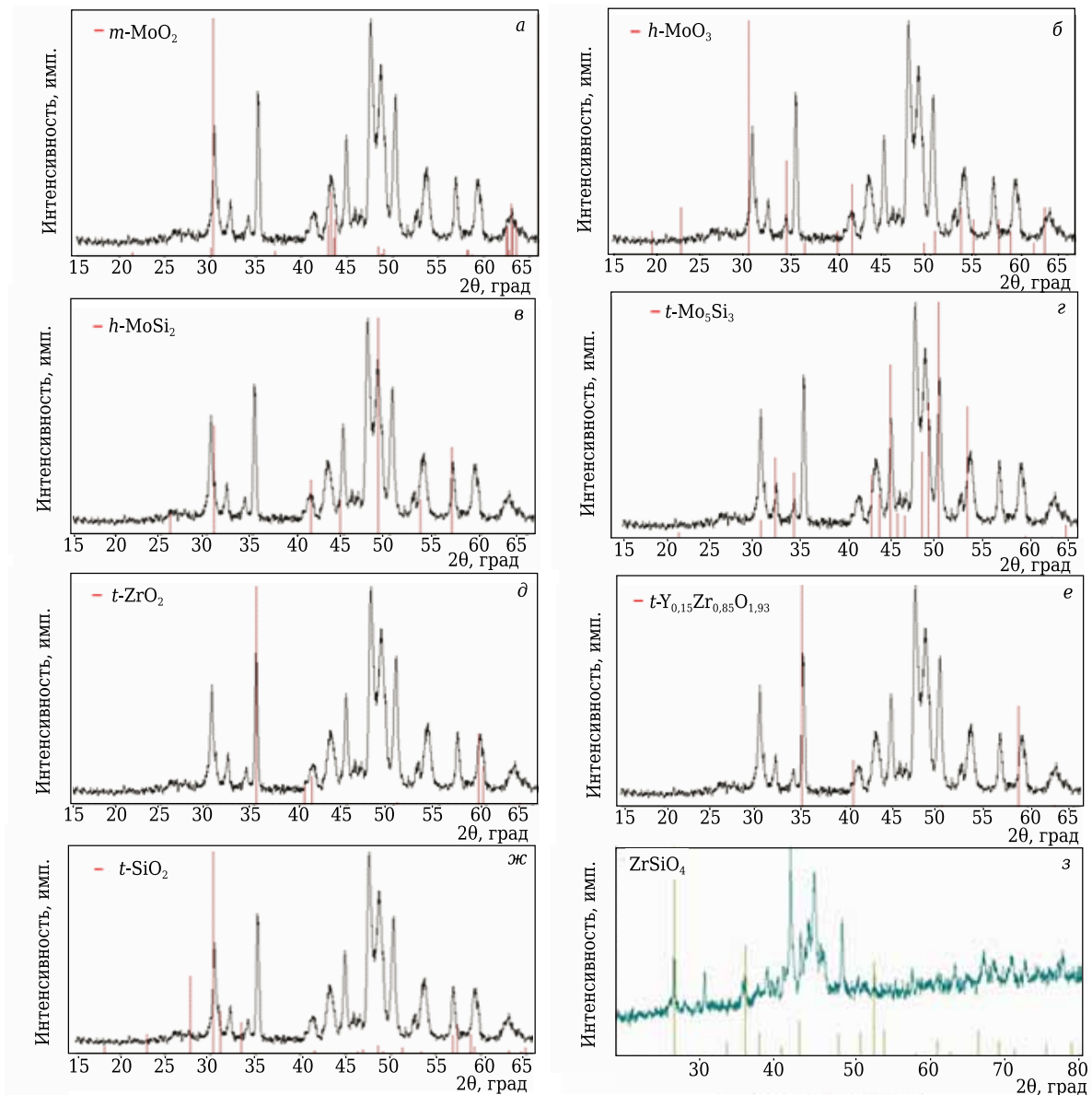


Рис. 12. Рентгенограмма образца с покрытиями составов 1 и 2 после испытания на жаростойкость

об образовании твердого раствора внедрения на основе циркона.

Образование циркона, имеющего близкий к SiC (значит, и подложке) ТКЛР, дополнительно снизит разность ТКЛР между покрытием и подложкой и поможет частично связать быстро испаряющийся кремнезем, что в конечном счете увеличит стойкость к окислению [18].

Наличие мелких трещин в образце с покрытием состава 1 и их отсутствие в образце с покрытием состава 2 при одинаковом фазовом составе может говорить о дополнительной стабилизации полиморфной модификации дисилицидом молибдена.

Фазовый состав покрытий составов 1 и 2 после испытаний на жаростойкость показан на рис. 12. После воздействия высокоэнтальпийного потока на образцы с покрытиями составов 1, 2 произошел переход из кубического в тетрагональный диоксид циркония и раствор на его основе, что сопровождается объемными изменениями и может быть причиной растрескивания при релаксации термических напряжений. При повышенных температурах произошел частичный фазовый переход из $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ по эвтектической реакции $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow L + h\text{-MoSi}_2$ как результат воздействия при испытаниях и неравновесного охлаждения в соответствии с фазовой диаграммой Mo–Si. Также вероятно образование твердого раствора на основе $t\text{-ZrSiO}_4$ с измененными параметрами решетки ($a = 0,6810$ нм, $c = 0,5739$ нм). Большее количество MoSi_2 в об-

разце с покрытием состава 2 дает основание предположить более высокие эксплуатационные характеристики за счет большего количества тугоплавкого $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ и кремнезема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено испытание образцов на трехточечный изгиб и определен характер разрушения покрытий с помощью воздействия давления при высоких температурах газодинамического потока. Образцы испытаны на жаростойкость с помощью газопламенного и плазменного потока сдвоенной установки высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления и кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ) без введения порошка, что является основным критерием их работоспособности.

Установлено, что наилучшим является покрытие состава 2, выдерживающее как испытания на относительно долговременную жаростойкость при 1700 °С, так и на кратковременную при 2100 °С.

Подобрана оптимальная толщина подслоя (20–40 мкм) и покрытия (250–300 мкм), при которой прочность образца с покрытием состава 2 составляет 59,5 МПа.

С увеличением доли дисилицида молибдена в покрытии наблюдается более полная стабилизация одной из полиморфных модификаций и увеличение ресурса работы. При этом покрытие деформируется пластически.

Библиографический список

1. **Zhang, M.** Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / *M. Zhang, K. Li, X. Shi [et al.]* // *Vacuum*. — 2015. — Vol. 122, № А. — P. 236–242.
2. **Zmij, V.** Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials / *V. Zmij, S. Rudenkyi* // *Materials Sciences and Applications*. — 2015. — Vol. 6, № 1. — P. 879–888.
3. **Xue, Li-Zhen.** Flexural fatigue behavior of 2D crossply carbon/carbon composites at room temperature / *Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia [et al.]* // *Mater. Sci. & Eng.* — 2015. — Vol. 634, № А. — P. 209–214.
4. **Chen, Wang.** Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / *Wang Chen* // *J. Heat and Mass Transfer*. — 2016. — Vol. 206 — P. 2832–2852.
5. **Loghman-Estarki, M.** Large scale synthesis of nontransformable tetragonal Sc_2O_3 , Y_2O_3 doped ZrO_2 nanopowders via the citric acid based gel method to obtain plasma sprayed coating / *M. Loghman-Estarki, H. Edris, R. Razavi [et al.]* // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 39, № 13. — P.12042–12047.
6. **Абраимов, Н. В.** Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин / *Н. В. Абраимов*. — М. : Машиностроение, 1993. — 336 с.
7. **Шульга, А. В.** Композиты. Ч. 1. Основы материаловедения композиционных материалов / *А. В. Шульга*. — М. : НИЯУ МИФИ, 2013. — 96 с.
8. **Bolek, T.** Simulation of the influence of the interface roughness on the residual stresses induced in ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) + NiAl-type composite coatings deposited on Inconel 713C / *T. Bolek, R. Siteka, J. Sienkiewicz [et al.]* // *Vacuum*. — 2016. — Vol. XXX, № А.
9. **Пат. 2499078 Российская Федерация, МПК⁸ С 23 С 4/08, С 23 С 4/10, С 23 С 4/12.** Способ получения эрозионно-стойких теплозащитных покрытий / Сайгин В. В., Сафронов А. В., Тишина Г. Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «Композит». — № 2012130369/02 ; заявл. 17.07.12 ; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32.
10. **Пат. 2445199 Российская Федерация, МПК С 23 С 4/10, С 23 С 14/06, В 23 Р 6/00.** Способ упрочнения блока сопловых лопаток турбомашин из никелевых и кобальтовых сплавов / Новиков А. В., Мингажев А. Д., Кишалов Е. А. ; заявитель и патентообладатель ООО «Производственное предприятие Турбинаспецсервис». — № 2010111698/02 ; заявл. 25.03.10 ; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.
11. **Sinitsyn, D. Yu.** Influence of modifying additives on the phase stability and resistance to oxidation of coatings based on stabilized zirconium dioxide and a carbon carbon-carbon composite material / *D. Yu. Sinitsyn, V. N. Anikin, S. A. Eremin [et al.]* // *Nanomechanics Science and Technology. An International Journal*. — 2016. — Vol. 7, № 4. — P. 311–334.
12. **Nozahic, F.** Thermal cycling and reactivity of a $\text{MoSi}_2/\text{ZrO}_2$ composite designed for self-healing thermal

barrier coatings / F. Nozahic, D. Monceau, C. Estournès [et al.] // Materials Design. — 2016. — Vol. 94, № 1. — P. 444–448.

13. **Кашин, Д. С.** Разработка жаростойких покрытий для деталей из жаропрочных сплавов на основе ниобия / Д. С. Кашин, П. А. Стехов // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». — 2017. — № 1. — С. 3–10.

14. **Светлов, И. Л.** Влияние защитных покрытий на жаростойкость и длительную прочность монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов IV поколения / И. Л. Светлов, С. А. Мубояджян, С. А. Будинковский // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». — 2007. — № 1. — С. 339–346.

15. **Yi, D.** MoSi₂-ZrO₂ composites — fabrication, microstructures and properties / D. Yi, C. Li // Materials Science and Engineering. — 1999. — Vol. 261, № A261.

16. **Литовченко, С. В.** Получение и физико-механические свойства оксидно-силицидных покрытий на молибдене / С. В. Литовченко, В. М. Береснев, В. А. Чижикова [и др.] // ФИП. — 2013. — № 4. — С. 393–405.

17. **Литовченко, С. В.** Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства / С. В. Литовченко, В. М. Береснев, А. А. Дробышевская [и др.] // ФИП. — 2012. — Vol. 10, № 2. — С. 110–137.

18. **Fu, Q. G.** SiC-MoSi₂/ZrO₂-MoSi₂ coating to protect C/C composites against oxidation / Q. G. Fu, J. P. Zhang, Z. Z. Zhang [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — Vol. 23, № 23. — P. 2113–2117. ■

Получено 26.10.19

© Д. Ю. Сеницын, В. Н. Аникин, С. А. Ерёмин,
А. Г. Юдин, К. О. Чупрунов, 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 микроструктур с использованием методов анализа данных и машинного обучения
- Моделирование, моделирование и испытание механических и термомеханических свойств сыпучей керамики, покрытий и композитов
- Высокотемпературная керамика и композиты для экстремальных сред
- Прогресс в фазах наноламинированных тройных карбидов, нитридов и боридов (MAX / MAB) и их производных (MXenes)
- Прогресс в функциональных материалах для сбора энергии, хранения и солнечного топлива
- Керамические тонкие пленки и покрытия для защитных, трибологических и многофункциональных применений
- Пористая керамика для защиты окружающей среды, энергетических технологий и передовых промышленных циклов
- Прогресс в исследованиях электрокерамики
- Материалы и требования к следующим поколениям электрохимических систем хранения энергии
- Твердооксидные 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 технологии силикатной керамики
- Огнеупорные материалы для удовлетворения текущих и будущих потребностей промышленности
- Наука и техника новых сверхпроводников

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

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция



ABSTRACTS

UDC 552.52:666.189.32

Studies of amorphous-siliceous rocks of the Republic of Kazakhstan as mineral raw materials in the formation of the porous structure of heat-insulating foam glass

Zhakupbaev B. E., Kolesnikov A. S., Kenzhibaeva G. S., Botabaev N. E., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Ashirbaev H. A., Akhmetova E. K., Kolesnikova O. G. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 5–9.

Foam glass is known mainly as a cellular thermal insulation material obtained by sintering a mixture of glass powder and a blowing agent followed by annealing of the foam material. This article explores the possibility of producing heat-insulating foam glass directly from widely available amorphous-siliceous natural flasks, eliminating economically disadvantageous and energy-intensive processes of cooking and granulation of special multicomponent glass melt from the scheme of traditional technology. Ill. 2. Ref. 20.

Key words: amorphous-siliceous raw materials, flasks, sodium silicate mixture, heat-insulating foamglass.

UDC 66.041.3-65:691.034.9

Modeling the transfer of radiant energy to a bulk medium in electric furnaces with the upper position of the radiating elements

Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 10–14.

A new design of suspended radiating elements, which was developed for heating systems of electric furnaces with moving hearth platforms and modular-trigger furnaces, is considered. The transfer of radiant energy on the surface of the firing modules and on the flow of expanded vermiculite is simulated. Analytical dependences are obtained for calculating the temperatures of radiating elements, a refractory base and a heat-insulating cover, as well as grains of the material itself. The possibility of a significant increase in the performance of modular-launch furnaces due to the fact that in the areas of pouring out of the firing modules the crowding of vermiculite will not lead to burnout of the radiating elements, as was observed in tape nichrome systems, is shown. Ill. 3. Ref. 9.

Key words: electric furnace, heating system, emitters, radiant energy transfer, balance-flow method, angular coefficient.

UDC 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

Development of oxide-free oxide materials under conditions of plasma-spark sintering of a mixture of oxide-free components and the addition of various metal powders

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 17–25.

Effect of powder additives of W and Mo during spark plasma sintering of compositions at pressing loading of 60 MPa in the range 1200–1600 °C on the phase composition, microstructure, grain sizes of crystalline phases, relative density, linear shrinkage, physical-mechanical properties and linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness of mullite-ZrB₂-β-SiC-TaC samples was shown. Synthesised powders of ZrB₂, β-SiC and TaC are characterized by intensive crystallization of ZrB₂, β-SiC and TaC_{sub}, respectively. Sintered samples with additives of W and Mo powders show intensive mullitization, active crystallization of β-SiC, (Zr, Ta)B, C, β-WC and β-WB in comparison with lower crystallization of (Ta, Zr)C, B, β-MoC, β-MoB and MoB₂ in the range 1200–1600 °C. Microstructure of sample with molybdenum additive at

1500 °C more uni-formly and densely sintered, crystalline, containing less quantity of pores and weakly sintered areas, more reinforced at the boundaries areas of oxide-nonoxide and nonoxide crystalline phases. Such sample is characterized by smaller grains sizes of crystalline phases in the range 1400–1600 °C and show uniform growing of relative density and linear shrinkage, physical-mechanical properties with larger their values, higher resistance to the cracking with propagation of micro-cracks by meandering path as well as larger linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness in the range 1200–1600 °C. Ill. 9. Ref. 13. Tab. 2.

Key words: mullite-ZrB₂-β-SiC-TaC-W, mullite-ZrB₂-β-SiC-TaC-Mo, solid solutions (Zr, Ta)B, C and (Ta, Zr)C, B, spark plasma sintering.

UDC 666.762.1:666.792.32

Nitride bonded silicon carbide composites based on artificial ceramic binders

Kirillova N. K., Shakurova N. V., Doroganov V. A., Moreva I. Yu. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 26–29.

The mass compositions for the production of silicon carbide materials on a nitride bond, in which artificial ceramic binders based on silicon and silicon carbide were used as initial binders, were studied. The influence of the firing regime and the composition of the binder on the main physicochemical characteristics and microstructure of the samples after nitriding firing is studied. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: silicon carbide composites, artificial ceramic binders (ACB), nitride binder.

UDC 546.07:542.91:666.76

High temperature and wear resistant materials with enhanced performance properties

Satbaev B. N., Nurumgaliev A. Kh., Shishkin Yu. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 30–34.

The results of studies of obtaining self-sintering refractory masses are presented. A new technology for their manufacture is proposed. The basis of the resulting masses are barite-containing components (barite or viterite concentrates). High chemical resistance, refractoriness, mechanical strength, hardness and wear resistance determine the scope of their application — the manufacture of refractory products, linings, putties and concrete. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: barite-containing components, barite concentrate, witerite concentrate, metallurgical production.

UDC 66.046.44

The dependence of the annealed cold-packed hearth mass elasticity from the degree of its compaction

Babkin M. Y., Borovik S. I., Soldatov A. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 35–38.

The impact of the cold-packed hearth mass density on the annealed mass dynamic elastic modulus is investigated. It is shown that the analysis of the elastic modulus curves allows to determine the area of the hearth mass optimal compaction. In this area, the annealed hearth mass has a level of mechanical properties comparable to hearth blocks. Ill. 1. Ref. 6.

Key words: material elasticity, dynamic elastic modulus, cold-packed hearth mass, firing.

UDC 666.3:539.422

Changing the structure of the surface layer of ceramic products during operation. Part 1

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 2. — P. 39–45.

The structure of the surface layer of the VOK-71 ceramic product after diamond grinding using the original method was investigated. The kinetics of changes in the structure of ceramics in the field of contact interaction during operation is studied. Ill. 5. Ref. 24.

Key words: ceramic products (CP), surface layer (SL) of ceramics, ceramic failure, contact interaction region, ceramic structural elements, stress-strain state, wear site.

UDC 546.05:666.3

Glass-ceramic precursors in the B_2O_3 - SiO_2 - M_xO_y systems (M — Ti, Zr, Cr) as a source for producing fine-dispersed mixtures of high-melting carbides and borides

Kotsar T. V., Danilovich D. P., Ordanyan S. S. // New Refractories. — 2020. — No 2. — P. 46–51.

A new approach to the homogenization of the reaction mixture is presented. This is the creation of glass-ceramic precursors in oxide systems containing enough components for the joint synthesis of carbides and borides mixed at the molecular scale. By the joint carbothermal reduction of glass-ceramic precursors in vacuum at 1600 °C fine mixtures in B_4C - SiC - MB_2 systems (M — Ti, Cr, Zr) without or with an insignificant content of impurities were obtained. Due to the good solubility of titania in the silicate-borate melt the microstructure of the ternary B_4C - SiC - TiB_2 sample is represented by boron carbide crystals up to 1 μm in size surrounded by nanoparticles of 30–40 nm. Ill. 5. Ref. 24. Tab. 2.

Key words: nonoxide high-melting compounds, glass-ceramic precursors, homogenization, carbothermal reduction.

UDC 662.613.1

Development of an energy-efficient technology for the production and study of clinker-free mineral binders based on blast furnace granulated slag with the addition of fly ash

Luchnikova G. G., Druzhinina M. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Kuznetsov D. V., Lysov D. V., Burmistrov I. N. // New Refractories. — 2020. — No 2. — P. 52–58.

Samples of cement stone on the basis of two types of blast furnace granulated slag with the addition of fly ash by mechanochemical activation were made. Their chemical,

phase and granulometric compositions, specific surface area, morphology, strength characteristics are investigated. An analysis of the influence of the method of introducing alkali on the performance of compressive strength was made. Ill. 9. Ref. 25. Tab. 2.

Key words: granulated blast furnace slag, clinker-free binders, fly ash.

UDC 669.3:546.824-31

Relationship between the synthesis and structure of ceramic precursors of the TiO_2 - CeO_2 - ZrO_2 system

Kurapova O. Yu., Golubev S. N., Glukharev A. G., Konakov V. G. // New Refractories. — 2020. — No 2. — P. 59–64.

The tetragonal solid solutions based on the TiO_2 - CeO_2 - ZrO_2 system are stable up to 1350 °C were obtained. With the method of pH-metric titration of a mixture of starting salts the competitive processes of hydrolysis and precipitation in a three-component system were investigated. The microstructure and specific surface of precursors after synthesis were studied. A detailed study of phase formation in precursors in the range of 600–1350 °C was carried out by the methods of STA, XRD, and laser sedimentography. It was shown that, when the temperature rises to 1100 °C, competitive phase formation takes place, which is accompanied by deagglomeration in the system to 1000 °C for all the studied compositions. Ill. 4. Ref. 22. Tab. 2.

Key words: zirconium dioxide, cerium dioxide, thermal barrier coatings, freeze drying, three-component ceramic.

UDC 669.056.9

Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications

Sinityn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Yudin A. G., Chuprunov K. O. // New Refractories. — 2020. — No 2. — P. 65–73.

Layered heat-resistant coatings for aerospace applications obtained by atmospheric plasma spraying (APN) are discussed. As the coating material, it is selected the next: 1 — $20(ZrO_2-8Y_2O_3) + 80MoSi_2$; 2 — $10(ZrO_2-8Y_2O_3) + 90MoSi_2$. There is an increase in the strength of samples with coatings with a decrease in the thickness of the sublayer and an increase in the proportion of molybdenum disilicide in the coating from composition 1 to composition 2. It was found that a coating that fully satisfies the conditions of the heat resistance tests is a coating of composition 2, which, presumably, is deformed plastically. Ill. 12. Ref. 18. Tab. 2.

Key words: atmospheric plasma spraying, carbon-carbon composite material (CCCM), heat resistance.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ