



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 ▲

6

ИЮНЬ 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@mis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 01.07.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Евтехова А. Е., Прибытков И. А., Шатохин К. С. Оценка энергетической эффективности переработки отходов углебогатительных фабрик.....5

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Кожушко Г. Г. Хризотил-асбест — сырье стройиндустрии из глубоких карьеров.....9

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И. Технологические и энергетические возможности электрических двухмодульных спусковых печей с верхней нагревательной системой.....13

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Поздравляем юбиляра

К 80-летию **Станислава Алексеевича Суворова**.....20

Перевислов С. Н., Баньковская И. Б., Николаев А. Н., Коловертнов Д. В., Несмелов Д. Д. Изучение механических характеристик композиционных материалов системы ZrB_2-Si22

Хмельов А. В. Разработка плотных материалов плазменно-искровым спеканием оксидно-безоксидных компонентов с разными смесями порошков металлов.....27

Датта Р., Пал Чоудхури Д., Мухопадхай С. Улучшение реологических характеристик углеродсодержащей смеси, обогащенной глиноземом, с помощью поверхностно-модифицированных графитов.....37

Антонович В., Зданевичус П., Стонис Р., Спудулис Э., Корякин А., Шахменко Г., Татарин А. Исследование деструкции жаростойкого шамотного бетона при его резком нагреве и охлаждении.....41

Михайлов Г. Г., Макровец Л. А., Самойлова О. В. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, принадлежащих к системе $FeO-MgO-MnO-Al_2O_3$47

Болоцкая А. В., Михеев М. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы $Ti-B-Fe$, модифицированных наноразмерными частицами AlN51

Дрокин Н. А., Кийко В. С., Павлов А. В., Малкин А. И. Электрофизические свойства керамики БТ-30.....56

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики.....64

Abstracts.....77

RAW MATERIALS

Evtekhova A. E., Pribytkov I. A., Shatokhin K. S. Energy efficiency assessment of coal processing plant waste processing.....5

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Kozhushko G. G. Chrysotile asbestos — raw materials of the construction industry from deep quarries.....9

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I. Technological and energy capabilities of electric two-module launch furnaces with upper heating system.....13

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Congratulation

To the 80th anniversary of **Stanislav Alekseevich Suvorov**...20

Perevislov S. N., Bankovskaya I. B., Nikolaev A. N., Kolovertnov D. V., Nesmelov D. D. Study of the mechanical characteristics of composite materials of the ZrB_2-Si system.....22

Hmelov A. V. Development of dense materials by plasma-spark sintering of oxide-oxide-free components with different mixtures of metal powders.....27

Dutta R., Pal Choudhury D., Mukhopadhyay S. Improvement of rheological characteristics of carbon containing alumina-rich castable matrix by surface-treated graphites.....37

Antonovich V., Zdanevicius P., Stonis R., Spudulis E., Koryakins A., Shakhmenko G., Tatarinov A. The study of the destruction of heat-resistant chamotte concrete during its sharp heating and cooling.....41

Mikhailov G. G., Makrovets L. A., Samoilova O. V. Thermodynamic modeling of phase diagrams of binary and ternary oxide systems belonging to the $FeO-MgO-MnO-Al_2O_3$ system.....47

Bolotskaya A. V., Mikheev M. V. Extraction of compact ceramic electrode materials based on the $Ti-B-Fe$ system modified by nanosized AlN particles by SHS extrusion.....51

Drokin N. A., Kiyko V. S., Pavlov A. V., Malkin A. I. Electrophysical properties of BT-30 ceramics.....56

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. Basics of computer engineering surface layer of polished ceramics.....71

Abstracts.....77

О. А. Евтехова (✉), К. Т. Н. И. А. Прибытков, К. Т. Н. К. С. Шатохин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ», Москва, Россия

УДК 662.765

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Проанализированы химический состав и количество отходов углеобогачительных фабрик. Проведено изучение основных характеристик газифицирующего газа при различных условиях сжигания топлива. Дана оценка влияния содержания углерода в отходах на основные характеристики процесса газификации. Проведен анализ влияния различных свойств образующегося в результате газификации газа на теплотехнические показатели процесса его сжигания для нужд потребителя. Исследования проводились на основании программы расчета процесса горения топлива, газификации отходов и дожигания продуктов газификации. Исследования показали, что газификация — наиболее перспективный способ использования отходов углеобогачительных фабрик по сравнению со сжиганием. При выборе наиболее эффективного способа использования химической энергии углеродосодержащих отходов необходимо учитывать такие факторы, как: содержание углерода в отходах, температура подогрева воздуха горения, соотношение N_2 и O_2 в воздухе.

Ключевые слова: углеродосодержащие отходы, газификация углей, химическая энергия углеродосодержащих отходов.

Растущая экономика любой страны требует возрастающего количества энергии, в том числе и тепловой [1, 2]. Дефицит тепловой энергии главным образом может быть покрыт двумя путями: рациональным и эффективным использованием уже имеющихся запасов и разработкой альтернативных источников [3–16]. Одним из путей решения проблемы дефицита энергии является использование техногенных отходов как одного из видов вторичных энергетических ресурсов [5, 17]. В металлургическом комплексе страны к ним относятся теплота охлаждающей воды, теплота охлаждающегося металла, физическая теплота технологических газов и др. [15].

Несмотря на развитие ядерной энергетики и прогресс в использовании возобновляемых источников энергии, нефть, газ и уголь остаются доминирующими источниками энергии, питающими мировую экономику, на которые приходится более трех четвертей общего объема поставок энергии к 2035 г. (по сравнению с 85 % в 2015 г.) [4]. Россия занимает второе место по запасам угля в мире после США. На нее приходится около 18 % мировых запасов [14]. По состоянию на

01.01.2019 г. добычу угля в Российской Федерации осуществляли 166 угольных предприятий, в том числе 57 шахт и 109 разрезов [10]. Совокупная производственная мощность на конец октября 2019 г. по добыче угля составляет 359,1 млн т [11]. В России преимущественно добывают каменный уголь. Почти весь коксующийся уголь, добываемый в РФ, обогащается.

Согласно проекту программы развития угольной промышленности России, на период до 2035 г. планируется увеличение объемов угледобычи. Доля угля, подлежащего обогащению, также должна возрасти. Результатом работы предприятий углеобогащения будет образование более 240 млн т отходов обогащения [12]. Углеобогачительные предприятия страны располагаются в различных регионах, за свой период работы ими накоплено более 20 млрд т отходов углеобогащения [13]. Большая часть твердых отходов размещается в отвалах, остальные отходы — это мелкодисперсные шламы.

Отходы углеобогащения представлены обычно в виде кусков крупностью 8–80 мм [8]. Наибольшее количество углерода (10–30 %) содержится в отходах флотации [7]. Содержание углерода в отходах гравитационного обогащения класса 1–13 мм может достигать 15 %, а в отходах класса 13–150 мм — 4–7 % [5]. Анализ отходов углеобогачительных фабрик показал, что они содержат до 20 % углеродосодержащих веществ и могут представлять собой сырье, пригодное для использования с энергетической точки зрения [8].



О. А. Евтехова

E-mail: olechka-evtekhova@yandex.ru

Для более эффективного использования химической энергии отходов углеобогачительных фабрик их следует не сжигать, а газифицировать диоксидом углерода с получением горючих газов — оксида углерода и водорода [9, 13].

Оценка энергоэффективности использования углерода отходов углеобогачительных фабрик проводилась расчетами трех процессов: сжигания исходного топлива, газификации углеродосодержащих отходов и дожигания образовавшегося в результате газификации газа. При этом переменными влияющими факторами являлись: содержание углерода в отходах, температура подогрева воздуха горения, степень обогащения

воздуха горения кислородом. Указанные факторы изменялись в следующих пределах:

- содержание углерода в отходах от 5 до 20 %;
- температура подогрева воздуха горения от 20 до 500 °С;
- соотношение $N_2 : O_2 = 3,762, 3, 2,3, 1,86$.

Кроме того, дополнительно рассчитывали химический состав продуктов сгорания топлива, энтальпию продуктов сгорания, calorиметрическую температуру горения топлива, низшую рабочую теплоту сгорания топлива, объем газа, получаемого при газификации единицы сырья. Также были получены химический состав газа после газификации, объем этого газа, энтальпия газа.

Учитывая низкое содержание углерода в отходах и, следовательно, низкий потенциал отходов с точки зрения теплового эффекта реакции горения углерода (в отличие от газификации), была принята следующая схема газификации отходов — теплота в зоне газификации генерировалась за счет сжигания дополнительного топлива в отдельной зоне. Носителями этой теплоты выступали высокотемпературные продукты сгорания CO_2, H_2O, N_2 .

В качестве газифицирующих газов были выбраны продукты сгорания двух газообразных топлив: естественного топлива — природного газа Саратовского месторождения и искусственного — доменного газа. В природном газе основным горючим компонентом является метан CH_4 и небольшое содержание углеводородов. В доменном газе, наоборот, углеводородов содержится минимальное количество, а основным источником газифицирующего агента является CO и небольшое количество водорода.

Процесс газификации отходов углеобогачительных фабрик определяется в первую очередь температурой газифицирующих агентов [18, 19]. На рис. 1 показана зависимость calorиметрической температуры продуктов сгорания двух топлив от степени обогащения воздуха, идущего на горение топлив, кислородом и температуры подогрева этого воздуха.

Доменный газ даже при большой степени обогащения и высокой температуре подогрева воздуха не обеспечивает высокий температурный уровень газификации.

На рис. 2 показаны результаты расчета необходимого количества отдельных составляющих в газифицирующем газе для газификации 1 кг отходов углеобогачительных фабрик в зависимости от содержания углерода в этих отходах.

С увеличением содержания углерода количество газифицирующих агентов, требуемое для полной газификации 1 кг сырья, возрастает практически по линейному закону. Результатом процесса газификации отходов углеобогачительных фабрик являются газы, содержащие горючие компоненты CO_2 и H_2 . Количество образующихся горючих CO_2 и H_2 в расчете на 1 кг исходного сырья при различной концентрации углерода в нем показано на рис. 3.

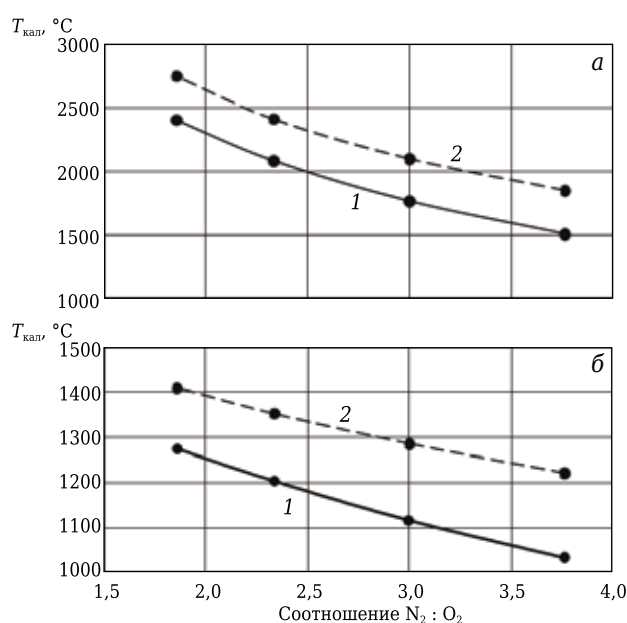


Рис. 1. Изменение calorиметрической температуры горения природного газа (а) и доменного газа (б) в зависимости от степени обогащения воздуха кислородом при подогреве воздуха до 500 °С (1) и без подогрева (2)

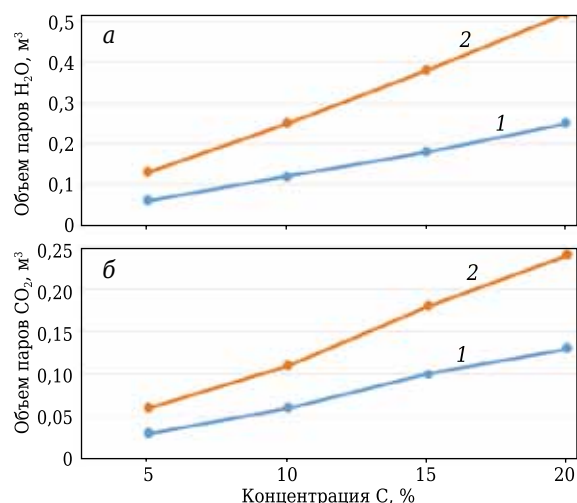


Рис. 2. Изменение объема паров воды (а) и углекислого газа (б) в зависимости от концентрации углерода в сырье: 1 — природный газ; 2 — доменный газ

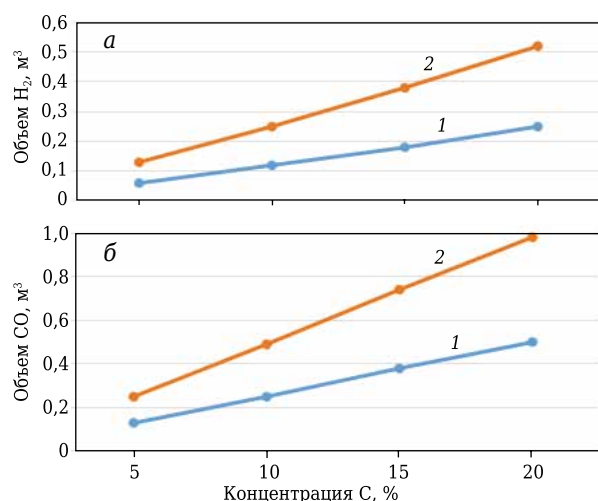


Рис. 3. Изменение объема водорода (а) и углекислого газа (б) в зависимости от концентрации углерода в сырье: 1 — природный газ; 2 — доменный газ

Как было отмечено ранее, реакции, протекающие при газификации, являются эндотермическими, что оказывает существенное влияние на температуру газовых составляющих и твёрдого остатка. На рис. 4, а показана зависимость температуры газов по окончании газификации отходов углеобогащительных фабрик при различном содержании углерода в исходном сырье при использовании двух видов топлива.

Следует отметить, что общий уровень температуры газов существенно ниже calorиметрической температуры горения природного и доменного газов. Изменение степени обогащения воздуха горения кислородом в пределах $N_2 : O_2 = 3,762, 3, 2,3, 1,86$ не приводит к существенному повышению температуры образующихся в процессе газификации газов (рис. 4, б).

Объяснением этого может служить более сильная роль твёрдого остатка с точки зрения теплового баланса процесса газификации по сравнению с эффектом сокращения количества азота как балластного газа при обогащении воздуха кислородом.

На рис. 5 показаны результаты расчета энтальпии газов, образующихся в результате протекания двух процессов: 1 — сжигание отходов углеобогащительных фабрик как низкосортного топлива; 2 — сжигание как топлива газов, образующихся в результате газификации отходов.

Газификация отходов является более энергоэффективным процессом с точки зрения их утилизации. Кроме того, использование отходов как топлива (без газификации) требует дополнительных операций, а именно размельчения до пылевидного состояния, смешения пылевидного топлива с воздухом, обеспечения больших величин коэффициента избытка воздуха и др. Использование отходов углеобогащительных фабрик путем их газификации является более перспективным по сравнению с их сжиганием.

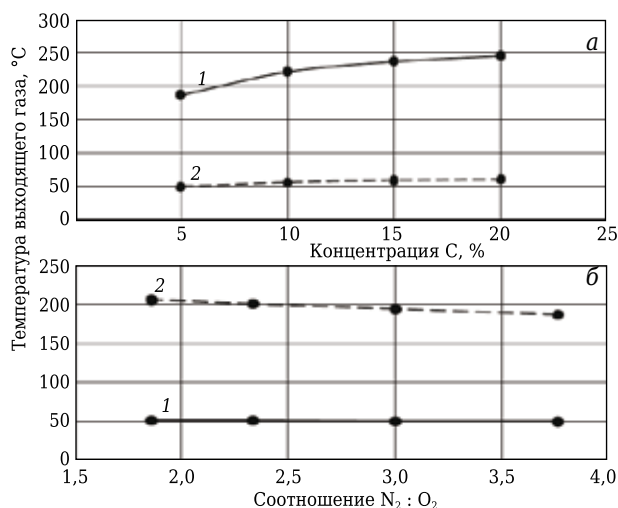


Рис. 4. Изменение температуры выходящего после газификации газа в зависимости от концентрации углерода в сырье (а) и степени обогащения топлива кислородом (б): 1 — природный газ; 2 — доменный газ

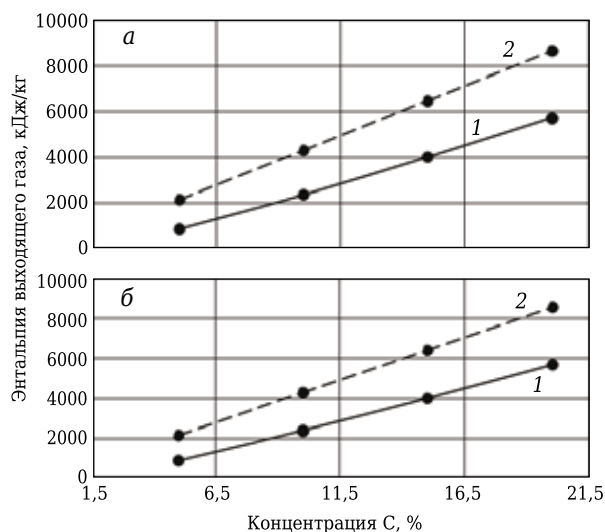


Рис. 5. Изменение энтальпии выходящего газа после сжигания сырья (1) и после дожига газа, полученного после газификации (2), в зависимости от концентрации углерода в сырье: а — природный газ; б — доменный газ

Библиографический список

1. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации. ТЭК России, Москва, 2015. — С. 1–64.
2. https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=3932; Ростепло, Газификация угля: возврат в прошлое или шаг в будущее?
3. <https://www.imemo.ru/files/File/ru/conf/2019/21012019/21012019-Prezent-01.pdf>; ИМЭМОРАН, World Economic Situation and Prospects 2019.
4. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/>

bp-energy-outlook-2017.pdf; BP Global. «BP Energy Outlook» 2017.

5. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>; BP Statistical Review of World Energy, 2019.

6. **Панова, В. Ф.** Отходы углеобогащения как сырье для получения строительных материалов / В. Ф. Панова, С. А. Панов // Вестник СибГИУ. — 2015. — № 2 (12). — С. 71–75.

7. **Панова, В. Ф.** Техногенные продукты как сырье для стройиндустрии / В. Ф. Панова. — Новокузнецк : СибГИУ, 2009. — 244 с.

8. **Дворкин, О. Л.** Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / О. Л. Дворкин, Л. И. Дворкин. — Ростов на Дону : Феникс, 2007. — 368 с.

9. **Панишев, Н. В.** Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций / Н. В. Панишев, В. А. Бигеев, Е. С. Галулина // Теория и технология металлургического производства. — 2015. — № 2 (17). — С. 69–77.

10. <https://minenergo.gov.ru/node/433>; Министерство энергетики РФ. Об отрасли. Основные показатели.

11. <https://minenergo.gov.ru/activity/statistic> ; Министерство энергетики РФ. Статистика.

12. <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/environmental/15/1.html>; University of Illinois at Urbana-Champaign, Coal Gasification.

13. https://www.usea.org/sites/default/files/102013_Challenges%20and%20opportunities%20for%20coal%20gasification%20in%20developing%20countries_ccc225.pdf ; IEA Clean Coal Centre, Challenges And Opportunities For Coal Gasification In Developing Countries, CCC/225, 2013.

14. <https://oilprice.com/Energy/Coal/Carbon-Hysteria-And-The-Benefits-Of-Coal-Gasification.html>; oilprice, Carbon Hysteria and The Benefits of Coal Gasification.

15. **Gregurek, Dean.** The Minerals, Metallurgy: Energy and Environmental Issues, Metals & Materials Society / Dean Gregurek, Zhiwei Peng, Phillip J. Mackey and Christine Wenzl.

16. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK44142/> ; The National Center for Biotechnology Information, Carbon Management: Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology : A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable.

17. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/carbon-based-fuel>; Sciencedirect, Carbon-Based Fuel.

18. **Гафуров, Н. М.** Современные методы газификации угля / Н. М. Гафуров, Р. Ф. Хисматуллин // Международный научный журнал «Инновационная Наука». — 2016. — № 5. — С. 60, 61.

19. **Пряткина, В. С.** Газификация угля и ее применение в энергетике / В. С. Пряткина, А. А. Белов, В. В. Иванов [и др.] // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. — 2018. — № 3. — С. 42–47.

20. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-coal-gasification>; energy.gov, Hydrogen Production: Coal Gasification. ■

Получено 27.12.19

© О. А. Евтехова, И. А. Прибытков,
К. С. Шатохин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Открыт прием заявок для участия в отборе программы «УМНИК» (Фонда содействия инновациям) на площадке НИТУ «МИСиС». Станьте победителем и получите 500 тысяч рублей в течение 2-х лет на развитие своей идеи. (Участник может стать победителем программы «УМНИК» только один раз вне зависимости от места выступления и конкретного проекта). К участию в отборе программы «УМНИК» до-

пускаются граждане Российской Федерации возрастом от 18 до 30 лет включительно, у которых имеется в разработке собственный научно-инновационный проект.

Заявку на участие в конкурсе можно оставить на сайте <https://umnik.fasie.ru/> до 25.10.2020.

Куратор программы «УМНИК» в НИТУ «МИСиС»
Емелина Надежда Борисовна
Тел. +7 (926) 569-31-35
e-mail: nadyafx@mail.ru

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹, д. т. н. Н. Г. Валиев¹,
д. т. н. Г. Г. Кожушко²

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

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.867.21

ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТ — СЫРЬЕ СТРОЙИНДУСТРИИ ИЗ ГЛУБОКИХ КАРЬЕРОВ

Предложен ковшовый ленточный конвейер с повышенной тяговой способностью по запросу АО «Костанайские минералы». Приведена геометрическая схема трассы конвейера для циклично-поточной технологии с транспортированием горной массы крутопадающими конвейерами в контурах карьера первой очереди Джетыгаринского месторождения хризотила. Выполнен расчет геометрических размеров отдельных участков конвейера. Определены параметры транспортируемого материала, трассы и самого ковшового ленточного конвейера.

Ключевые слова: хризотил-асбест, крутонаклонный ковшовый ленточный конвейер, схема трассы.

В течение последних 100 лет в строительстве активно используется асбест. Известно более трех тысяч наименований изделий, в состав которых входит этот минерал. В строительстве используются такие свойства хризотила-асбеста (белого асбеста), как прочность и огнеупорность. Среди различных видов асбеста хризотил-асбест обладает наилучшими текстильными свойствами, которые обусловлены особенностями кристаллов минерала. Хризотил — минерал группы серпентинита, представляющий собой силикат магния $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, способный расщепляться на тонкие волокна трубчатого строения. При тонком помоле хризотил-асбеста извлекают значительное количество волокна длиной 0,2–0,4 мм.

Сегодня хризотил используют для производства различных высокоплотных и твердых материалов (шифера, труб, прокладочных и фрикционных материалов). Более 90 % добываемого хризотила используется для получения волокнисто-цементных строительных материалов [1]. В этих материалах асбестовое волокно полностью замонотичено в матрицу из цемента, резины и смол и поэтому не может выделяться в окружающую среду, тем самым обеспечивая соответствие экологическим нормам.

Переработка асбестовых руд является сложным процессом, который начинается непосред-

ственно в карьере, где проводится частичное усреднение руд шихтовкой. Обоганительное оборудование имеет специальное назначение и применяется только в асбестовой промышленности. Обогащение состоит из многостадийного дробления в целях вскрытия асбестового волокна. На стадии грохочения осуществляется извлечение вскрытого волокна. На механических ситах происходит разделение волокна асбеста и дробленого материала по крупности, отсасывание волокна в деки грохота. В процессе грохочения пылеобразующего материала поверхностью колосников образуется большое количество пыли [2]. Наличие пыли в воздухе рабочей зоны не только вредно влияет на организм обслуживающего персонала, но и усложняет работу механизмов: пыль попадает в подшипники и трущиеся части машин, вызывая их быстрый износ. Создано устройство с отсосом пылевых частиц от рабочей зоны с небольшим расходом воздуха и меньшим перепадом разрежения для уменьшения энергозатрат при откачке излишне запыленного воздуха [2, 3].

Анализ различных видов карьерного транспорта позволил сделать вывод о перспективности использования ковшовых ленточных конвейеров (КЛК) на карьерах с большой глубиной. Геометрическая схема трассы конвейера для карьера Джетыгаринского месторождения показана на рис. 1.

Расчет конвейера приведен по следующим исходным параметрам: угол наклона $\beta = 43^\circ$, высота подъема материала $H = 60$ м. Радиусы переходных криволинейных участков трассы предварительно приняты следующими: $R_1 = 20$ м на участках 2–3 и 12–13 и $R_2 = 80$ м на участках 4–5 и 10–11 с последующей (после тягового расче-



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

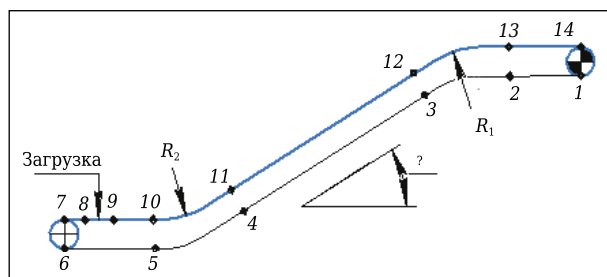


Рис. 1. Геометрическая схема трассы конвейера: 1–14 — участки трассы

та) проверкой на невозможность отрыва ходовой части верхней ветви конвейера от роликоопор. Геометрические размеры отдельных участков приведены в таблице.

В качестве грузонесущего органа применены ковши полукруглой формы с радиусом внутренней поверхности 0,63 и шириной 1,0 м, емкостью $i_0 = 0,16 \text{ м}^3$ (160 л). При шаге сомкнутых ковшей $t_k = 0,63 \text{ м}$, насыпной плотности транспортируемого груза $\rho = 1,6 \text{ т/м}^3$ и коэффициенте заполнения ковша $\phi = 0,7$ масса груза в ковше: $m_{гр} = i_0 \rho \phi = 160 \cdot 1,6 \cdot 0,7 = 179,2 \text{ кг}$. Линейная нагрузка от веса груза: $m_{гр} = i_0 \rho \phi = 160 \cdot 1,6 \cdot 0,7 = 179,2 \text{ кг}$.

Линейная нагрузка от веса груза составляет

$$q_{гр} = \frac{m_{гр}}{t_k} = \frac{179,2 \cdot 9,81}{0,63} = 2,79 \text{ кН/м}.$$

Производительность конвейера определяется по формуле

$$Q = 3,6 \frac{q_{гр}}{g} V = 3,6 \cdot \frac{2,790}{9,81} \cdot 0,5 = 512 \text{ т/ч},$$

где V — скорость движения ковшей, м/с.

Линейная нагрузка от веса поступательно движущихся частей конвейера составляет

Геометрические размеры отдельных участков*

Участок трассы	l_i , м	h , м	$W_{i+(i+1)}$, кН	S_i , кН
1–2	10	–	0,78	$S_1 = 143,05$
2–3	13,5	5,4	–6,17	$S_2 = 143,83$
3–4	35,5	33	–69,5	$S_3 = 137,66$
4–5	54	21,6	–43,09	$S_4 = 68,16$
5–6	26	–	2,03	$S_5 = 25,07$
6–7	–	–	0,84	$S_6 = 27,1$
7–8	10	–	0,78	$S_7 = 27,94$
8–9	6	–	1,17	$S_8 = 28,73$
9–10	10	–	1,77	$S_9 = 29,9$
10–11	54	21,6	117,13	$S_{10} = 31,68$
11–12	35,5	33	170,63	$S_{11} = 148,8$
12–13	13,5	5,4	38,0	$S_{12} = 319,4$
13–14	10	–	1,17	$S_{13} = 357,4$
–	–	–	–	$S_{14} = 358,6$

* l_i — горизонтальная проекция длины участка; h — разность (перепад) высот; $W_{i+(i+1)}$ — сопротивления движению ходовой части конвейера на отдельных участках трассы, определенные в итоге тягового расчета и натяжения тяговых лент S_i .

$$q_0 = \frac{m_k g}{t_k} + 2q_{л} = \frac{115,3 \cdot 9,81}{0,63} + 2 \cdot 197,1 = 2,19 \text{ кН/м},$$

где m_k — масса ковша с деталями крепежа к тяговому резиновому лентам по обоим сторонам ковшей, $m_k = 115,3 \text{ кг}$; $q_{л}$ — линейная нагрузка от тяговой ленты с одной стороны ходовой части, $q_{л} = b m_{л} g = 0,35 \cdot 57,4 \cdot 9,81 = 197,1 \text{ Н/м}$ (где b — ширина ленты, $b = 0,35 \text{ м}$; $m_{л}$ — масса 1 м^2 резиновой ленты РТЛ-5000 ГОСТ Р 56904–2016, $m_{л} = 57,4 \text{ кг}$).

Линейную нагрузку от массы вращающихся частей опорных роликов рассчитывали по формуле

$$q_{ро} = \frac{m_{вр} g}{l'} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 9,81}{1,2} = 0,08 \text{ кН/м},$$

где $m_{вр}$ — масса вращающихся частей опорного ролика, $m_{вр} = 5 \text{ кг}$; l' — шаг расстановки опорных роликов.

Натяжения тяговых лент в характерных точках трассы конвейера определяются на основании тягового расчета [4–6], суть которого заключается в определении сопротивлений движению ходовой части на отдельных участках $W_{i+(i+1)}$ с последующим их суммированием при обходе контура конвейера для нахождения натяжений ленты $S_{i+1} = S_i + W_{i+(i+1)}$. При этом в расчетах принимается суммарное натяжение двух тяговых лент, расположенных по обоим сторонам несущего полотна.

Для крутонаклонных конвейеров тяговой расчет принято проводить от точки минимального натяжения тягового элемента или где оно известно, например для конвейеров с грузовым натяжным устройством [4–6].

В данном случае тяговый расчет начат от точки 9, где натяжение тяговых лент определяется из условия допустимого провисания несущего полотна из сомкнутых ковшей между опорными роликами. В соответствии с общепринятыми рекомендациями $S_9 = 5(q_{гр} + q_0)l' = 5 \cdot (2,79 + 2,19) \cdot 1,0 = 29,9 \text{ кН}$, где l' — шаг расстановки опорных роликов, $l' = 1,0 \text{ м}$.

Сопротивление движению ходовой части конвейера определяется по зависимостям, приведенным в публикации [5]:

– на прямолинейных участках и криволинейных участках выпуклостью вниз:

$$W = w(q_{гр} + q_0 + q'_{ро})l_i \pm (q_{гр} + q_0)h \text{ (для загруженных участков верхней ветви),}$$

$$W = w(q_0 + q'_{ро})l_i \pm q_0 h \text{ (для участков порожняковой (нижней) ветви);}$$

– на криволинейных участках выпуклостью вверх:

$$W = [S_i + (q_{гр} + q_0 + q'_{ро})R_i]w\beta + (q_{гр} + q_0)h \text{ (для участков верхней ветви),}$$

$$W = [S_i + (q_0 + q'_{ро})R_i]w\beta + q_0 h \text{ (для участков нижней ветви).}$$

В формулах знак + принимается для конвейеров, работающих на подъем, знак – на спуск.

При обходе контура в направлении движения ходовой части конвейера определено сопротивление движению ходовой части на участке 9–10: $W_{9-10} = w(q_{гр} + q_0 + q'_{р0})l_{9-10} = 0,035(2,79 + 2,19 + 0,08) \cdot 10 = 1,78$ кН, где w — коэффициент сопротивления движению ходовой части (по рекомендации ВНИИПТМАШ принято значение $w = 0,035$ для эксплуатации конвейера на открытом воздухе при наличии абразивной пыли); l_{9-10} — длина рассматриваемого участка.

Натяжение тяговых лент в точке 10: $S_{10} = S_9 + W_{9-10} = 31,68$ кН.

Тяговый расчет до точки набегания лент на шкивы двухкорпусного барабана $S_{14} = S_{10} + \Sigma W_{10-14} = 358,6$ кН.

Далее тяговый расчет выполнен против направления движения ходового полотна до точки сбегания с приводного барабана: $S_1 = S_9 - \Sigma W_{1-9} = 143,05$ кН.

Из соотношения натяжений следует, что пробуксовка тяговых лент на двухкорпусном барабане отсутствует:

$$\frac{S_{14}}{S_1} = \frac{358,6}{143,05} = 2,51 < e^{\mu\alpha},$$

где $e^{\mu\alpha}$ — тяговый фактор привода, $e^{\mu\alpha} = 3,0$; μ — коэффициент сцепления тяговых лент с обечайками приводного барабана, $\mu = 0,35$; α — угол обхвата барабана лентами, $\alpha = \pi$.

В случае возможного снижения коэффициента сцепления следует увеличить натяжение лент на натяжном барабане.

Окружное усилие на приводных шкивах $W_0 = S_{14} + S_1 = 215,5$ кН.

Мощность приводного двигателя составляет

$$P = \frac{W_0 V}{\eta} = 126,8 \text{ кВт},$$

где η — к.п.д. привода, $\eta = 0,85$.

Параметры транспортируемого материала, трассы и самого ковшового ленточного конвейера представлены ниже:

Производительность, т/ч.....	512
Крупность материала, мм.....	25
Насыпная плотность материала, кг/м ³	1600
Скорость движения ленты, м/с.....	0,5
Длина трассы, м.....	140
Высота подъема, м.....	60
Угол подъема наклонной части, град.....	43
Шаг ковша, мм.....	630
Ширина ковша, мм.....	1000
Масса ковша, кг.....	122,5
Емкость ковша, м ³ (л).....	0,16 (160)
Диаметр барабана, мм.....	1000
Ширина лент, мм.....	350
Диаметр роликов, мм.....	219
Толщина резиновых лент РТЛ-500, мм.....	30
Расстояние между роликотрами, мм.....	750
Мощность электродвигателя, кВт.....	126,8

Размер отдельных кусков руды достигает 800–1200 мм, поэтому при использова-

нии КЛК необходимо применять дробильно-сортировочный комплекс [7] с дроблением руды до кусков максимальной крупностью 25–30 мм. Процесс обогащения состоит в том, что руду, содержащую асбестовые волокна, подвергают многостадийному дроблению. После каждой из стадий освобожденные из породы волокна отсасывают из массы руды, чтобы сохранить их природную длину и текстуру от разрушения в последующих стадиях дробления. Отсасывание производят на наклонных грохотах, совершающих возвратно-поступательное движение. При этом волокна поднимаются в верхний слой, а зерна более тяжелой породы остаются внизу. Частицы горной породы, оставшиеся после обогащения, и асбестовое волокно, прошедшее через сито контрольного аппарата с размером ячейки 0,25 мм, называют пылью. Асбестовые волокна отсасывают воздушной струей и затем осаждают в циклонах.

При разработке проекта по применению циклично-поточной технологии с транспортированием горной массы крутопадающими конвейерами в карьере Джетыгаринского месторождения хризотила в контурах карьера первой очереди был предложен ковшовый ленточный конвейер с повышенной тяговой способностью [8–11]. Для повышения надежности работы конвейера и уменьшения энергозатрат при сохранении его производительности был разработан КЛК [12] новой конструкции.

Отличительной конструктивной особенностью ковшового ленточного конвейера является то, что боковые поверхности тяговых гибких тросовых лент снабжены зубчатыми гибкими ремнями (рис. 2, а, б).

Ковшовый ленточный конвейер с повышенной тяговой способностью содержит огибающие обечайки приводных и натяжных двухкорпусных барабанов 1 и 2 и тяговые тросовые гибкие ленты 3. Между тяговыми лентами 3 размещены ковши 5. Тяговые гибкие ленты 3 с размещенными между ними ковшами 5 опираются на роликотпоры 6 и 7. Роликотпоры 6 и 7 и приводной и натяжной барабаны 1 и 2 установлены на раме 4 конвейера. Приводной и натяжной барабаны 1 и 2 для пропуска ковшей 5 выполнены из двух обечайек 8, установленных на общем валу 9. Реборды 10 обечайек 8 приводного двухкорпусного барабана 1 со стороны ковшей 5 снабжены зубчатыми кольцевыми дисками 11. Для зацепления с зубчатыми кольцевыми дисками 11 (см. рис. 2, б) боковые поверхности тяговых лент 3 со стороны реборд 10 снабжены зацепами 12 (см. рис. 2, б), выполненными в виде гибких приводных зубчатых ремней. Такое взаимодействие зубчатых кольцевых дисков 11 (см. рис. 2, б) с гибкими зубчатыми ремнями 12 образуют гибкую реечную зубчатую передачу. На длинных наклонных трассах конвейера (при глубоких карьерах) для повышения тяговой способности

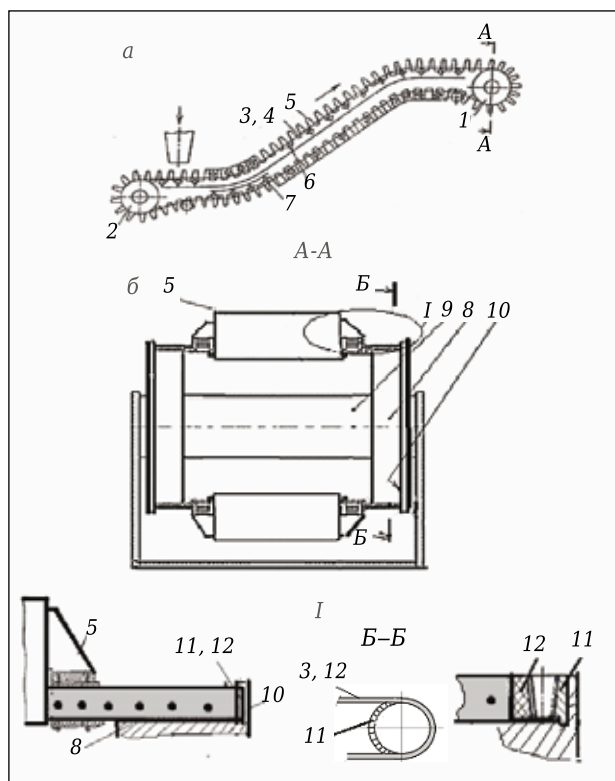


Рис. 2. Ковшовый ленточный конвейер: а — общий вид; б — взаимодействие зубчатых кольцевых дисков с гибкими зубчатыми ремнями

тросовых лент на раме 4 конвейера установлены вертикально зубчатые ролики (на рисунках не показаны), взаимодействующие с зубчатыми ремнями 12.

Библиографический список

1. Цементные изделия на основе хризотила <https://chrysotile.ru/page/cement-materials/>.
2. **Davydov, S. Ya.** Resolution of the problem of expanded clay rubble dust formation / S. Ya. Davydov, N. G. Valiev, V. S. Shestakov, D. V. Domozhnikov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 139–141.
3. **Давыдов, С. Я.** Решение проблемы пылеобразования керамзитового щебня / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, В. С. Шестаков, Д. В. Доможиров // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 4. — С. 17–19.
3. **Пат. № 189194 Российская Федерация.** Колосниковый грохот для пылеобразующих материалов / Давыдов С. Я., Абдулкаримов М. К., Шестаков В. С., Лагунова Ю. А. — № 2019108001 ; заявл. 20.03.19 ; опубл. 15.05.19, Бюл. № 14.
4. **Шахмейстер, Л. Г.** Теория и расчет ленточных конвейеров / Л. Г. Шахмейстер, В. Г. Дмитриев. — М. : Машиностроение, 1978. — 392 с.
5. **Пертен, Ю. А.** Крутонаклонные конвейеры / Ю. А. Пертен. — Л. : Машиностроение, 1977. — 215 с.
6. **Зеленский, О. В.** Справочник по проектированию ленточных конвейеров / О. В. Зеленский. — СПб. : Недра, 2009. — 376 с.
7. **Давыдов, С. Я.** Использование эффективного комплекса оборудования для перемещения насыпных гру-

В движущиеся горизонтально или наклонно ковши 5 загружается сыпучий материал. Нагрузка ковшей с загруженным материалом передается через гибкие ленты 3 на ролики 6, установленные стационарно по всей длине конвейера. На участках загрузки и разгрузки ленты 3 проходят по обечайкам 8 барабанов 1, 2, а ковши 5 — между ними. При вращении обечайки 8 приводного барабана 1 зубчатые кольцевые диски 11 с зубчатыми гибкими рейками 12 образуют реечную зубчатую передачу. Результатом использования гибкой реечной зубчатой передачи является отсутствие проскальзывания гладких поверхностей тяговых лент 3 относительно обечайки приводного барабана 1, приводящие к перекосу одной ленты относительно другой.

Применение приводных барабанов в приводных станциях ковшовых ленточных конвейеров приводит к возможности возникновения пробуксовки ленты на барабанах, создающей перекося лент на этих барабанах. Перекос может быть вызван упругим изменением длины ленты и отклонениями линейных скоростей рабочих поверхностей приводных барабанов из-за неточностей их изготовления, налипания частиц транспортируемого материала, загрязняющей примазки, замасливания ленты. Наличие реечной зубчатой передачи при вращении приводного барабана 1, особенно при запуске приводов, исключает проскальзывание лент 3 относительно обечайки 8 барабана 1 и перекося лент относительно другой. Отсутствие проскальзывания и перекося лент не только повышает надежность работы конвейера без аварийных ситуаций, но и уменьшает энергозатраты при сохранении производительности конвейера.

зов / С. Я. Давыдов // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 8. — С. 8–10.

8. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
9. **Давыдов, С. Я.** Ковшовый ленточный конвейер для горячих материалов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кашеев, А. А. Филистеев // *Новые огнеупоры.* — 2004. — № 10. — С. 79–82.
10. Разработка крутонаклонного конвейера для горячих грузов с ленточным тяговым элементом : отчет о НИР № ГР 01890067792 / ВНИИ Энергоцветмет ; рук. работы С. Я. Давыдов. — Свердловск, 1989. — 38 с.
11. **Пат. 1722993 SU.** Ковшовый конвейер / Давыдов С. Я., Демидов А. Е., Белкин Г. И., Федоров А. Ф., Краснов Г. И. // Б. И., 1992. № 12.
12. **Заявка № 2020108291** от 26.02.2020. Ковшовый ленточный конвейер. Авторы : Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г. ; заявитель : ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет». ■

Получено 20.01.20

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев, Г. Г. Кожушко, 2020 г.

Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉)

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

УДК 66.041.3-65:658.589

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДВУХМОДУЛЬНЫХ СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ С ВЕРХНЕЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ

Рассмотрена новая модифицированная двухмодульная электрическая модульно-спусковая печь с верхней нагревательной системой нагревателей и дополнительным «нулевым» (неэлектрифицированным) модулем. За счет исключения нижнего, третьего модуля обжига достигнуто снижение потребления электроэнергии на треть по сравнению с трехмодульной печью-прототипом. В модулях применены подвесные излучательные элементы, которые не только энергетически эффективнее прежних, выполненных из полосовых нагревателей, но и конструктивно обеспечивают за счет подвески под термокрышками удвоенную пропускную способность печи. Это приводит к удвоению ее производительности. Все в целом дает снижение удельной энергоемкости обжига вермикулита в новой двухмодульной печи до уровня 50,4 Дж/м³.

Ключевые слова: двухмодульная электрическая печь, верхняя нагревательная система, подвесные излучательные элементы, пропускная способность печи, энергоемкость.

ВВЕДЕНИЕ

Концепция электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита воплотилась в 2003 г.; первая публикация об этом [1] появилась в 2007 г. Применение на иркутском предприятии «Квалитет» несовершенных двух-трехмодульных печей показало, что по удельной энергоемкости (240–250 мДж/м³) они превосходили применявшиеся для этих целей огневые печи, работающие на углеводородном топливе [2]. Дальнейшее совершенствование этой концепции прошло через шестимодульные конструкции (235 мДж/м³) печи с последовательно-параллельным сопряжением модулей (196 мДж/м³) [3] и, наконец, появилась печь с дополнительным «нулевым» модулем, не содержащим источника теплового излучения [4] и весьма эффективным с энергетической точки зрения [5].

В производстве вспученного вермикулита в этих печах применялась нагревательная система с нижним расположением излучателей лучистой энергии, которая представляла собой последовательно соединенные вытянутые вдоль

модулей обжига П-образные нагреватели, уложенные на огнеупорные поверхности модулей и образующие продольные камеры со стенками из ленточного нихрома высотой 8–10 мм. Это и было одной из причин перехода к альтернативной концепции более сложных печей с подвижными подовыми платформами [6], так как в зонах пересыпания вспучивающегося вермикулита с одного модуля на другой образовывалась скученность зерен, которые укладывались в 2–3 ряда и перекрывали по высоте ленточные нагреватели. Это приводило к перегреву и перегоранию нагревателей из-за резкого снижения отвода от них тепла в этих зонах. Попытки увеличить производительность модульно-спусковых печей за счет большей подачи сырья приводили к отказу печных агрегатов, поэтому их производительность P_v составляла 1,5–1,75 м³/ч при разных видах и размерах зерен вермикулитового концентрата.

Переход от нижней нагревательной системы с ленточными нагревательными элементами к верхней (подвесной из проволочного нихрома), размещенной не на огнеупорной поверхности модуля, а над ней, закрепленной под термокрышкой модуля, позволило решить проблему ограничения подачи в печь вермикулитового концентрата.

Цель настоящей работы — увеличение производительности модульно-спусковых печей по сравнению с печью-прототипом как минимум в 2 раза



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

за счет применения в модулях обжига нагревательных систем с верхним расположением излучателей лучистой энергии и организации движения вермикулита в них более плотным потоком.

КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСХОДНОЙ И НОВОЙ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ

На рис. 1 показаны схемы электрических модульно-спусковых печей: исходной трехмодульной концепции (печь-прототип) и новой модифицированной модульно-спусковой печи, включающие дополнительный «нулевой» (неэлектрифицированный) модуль. Печные агрегаты (см. рис. 1, а, б) имеют одинаковые дозаторы вермикулитового концентрата 1 со спусковыми лотками 2, с которых сырье по мере вращения барабанов ссыпается в зону подачи на поверхность верхних модулей обжига 3. Вермикулитовый концентрат движется под действием сил тяжести частиц в закрытом пространстве, образованном огнеупорными основаниями модулей 3 и термокрышками 4, пересыпаясь с одного модуля на другой с потерей скорости и

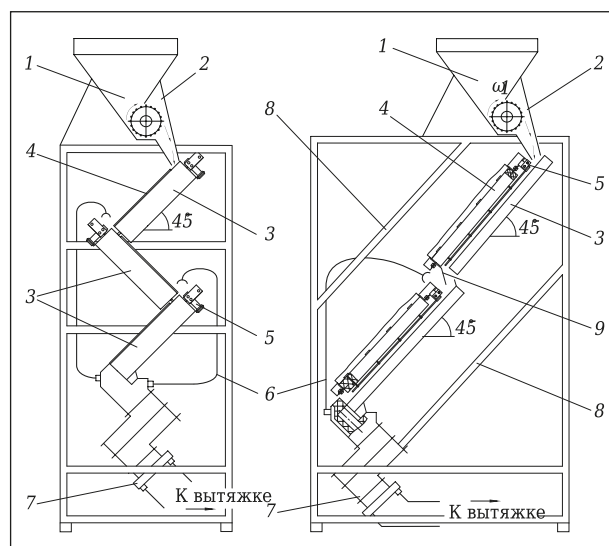


Рис. 1. Модульно-спусковые печи исходной концепции (а) и новой модифицированной с верхней нагревательной системой и двумя электрифицированными модулями обжига (б)

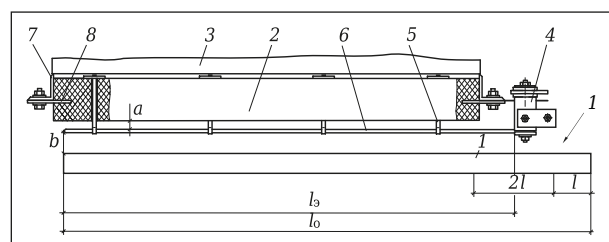


Рис. 2. Верхняя нагревательная система новой модифицированной печи

последующим ее набором на расположенном ниже модуле. Это прерывисто-разгонное движение неуправляемо, приводит к образованию скученности частиц (зерен) вермикулита в зонах пересыпания и появлению все возрастающих интервалов между ними по мере разгона и продвижения к нижним кромкам модулей. Это и было одним из ограничений повышения производительности и вообще совершенствования модульно-спусковых печей. Но появилась верхняя подвесная нагревательная система, состоящая из последовательно соединенных электронагревателей из проволоочного нихрома, удерживаемых крепежными головками 5 (см. рис. 1, б) и зацепленными за термокрышку 4 серьгами 5, расположенными вдоль нагревательных элементов 6 (рис. 2) [8]. Нагревательная система позволила в значительной степени снять ограничение на подачу сырья дозатором и увеличить пропускную способность печи.

Для работы «нулевых» дополнительных модулей 7 (см. рис. 1) используют всасыватели 6 горячего воздуха, выходящего из-под термокрышек 4 [4, 5]. Для уменьшения тепловых потерь модули обжига в новой печи помещены между термоизолированными съемными панелями 8. В зоне пересыпания с верхнего модуля на нижний для гашения скорости установлен отбойник 9, который заставляет вспучивающийся вермикулит вновь разгоняться на нижнем модуле, что увеличивает общую продолжительность обжига. Внутри «нулевого» модуля размещены тепловые камеры, по которым вытяжным вентилятором (на рис. 1 не показан) проникает горячий воздух, обеспечивая его нагрев для завершения дегидратации вермикулита без потерь эксергии, накопленной во вспученных зернах [4] (см. рис. 1, стрелки «К вытяжке»).

В исходной трехмодульной печи-прототипе (см. рис. 1, а) использовалась нижняя нагревательная система из соединенных в электрическую цепь П-образных ленточных излучателей, закрепленных только на головках 5 и образующих продольные камеры со стенками высотой 8–10 мм. Верхняя нагревательная система из проволоочных излучательных элементов показана на рис. 2 в горизонтальном положении. Между огнеупорным основанием 1 и термокрышкой 2, покрытой муллитокремнеземистым войлоком 3 и выполненной из керамoverмикулитовой плиты [8], расположены закрепленные на головках 4 и серьгах 5 электрические излучатели лучистой энергии 6 с зазором а между термокрышкой и зазором б между огнеупорным основанием. Под нагревателями движется поток вермикулитовых частиц или зерен в зависимости от степени их вспучивания. Термокрышка окантована металлическим уголком 7 и удерживается креплениями 8, а для устранения кондуктивного стока тепла через серьги 5 сверху покрыта войлоком 3.

ВЕРМИКУЛИТ В ЗОНАХ ПЕРЕСЫПАНИЯ МОДУЛЕЙ С РАЗНЫМИ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ

Как отмечалось выше, в зонах пересыпания вермикулита с модуля на модуль его зерна из-за нулевой скорости вдоль оси модуля создавали как минимум двухрядную слоистую структуру. На рис. 3 показана регулярная структура (модель) двухслойного массива из одинаковых зерен во фрагментах поперечных сечений модулей с нижней нагревательной системой (рис. 3, а). Зерна ограничены стенками из полосового никрома толщиной s , образующими рабочие камеры шириной r с верхней нагревательной системой (рис. 3, б), в которой зерна не подвергаются стеснению стенками.

В модулях с нижней нагревательной системой при избыточной подаче сырья и двухслойном расположении зерен тепловое излучение в зонах пересыпания наталкивалось на преграду из термоизолирующего вермикулита, что приводило к быстрому локальному перегреву никрома, его перегоранию и отказу печи. Поэтому желание увеличить подачу и производительность печи ограничивалось вышеупомянутыми значениями Π_v .

В модулях с верхней нагревательной системой из проволочных нагревателей (см. рис. 3, б) при избыточной подаче и двухслойном расположении зерен тепловое излучение не замыкается внутри камер, так как их здесь попросту нет, а

пересыпания с последующим переходом в однослойное расположение на нижнем участке (рис. 4).

Пусть изначально зона пересыпания с двухслойным расположением зерен имеет длину l в верхней части модуля (см. рис. 4). Внутри выделенного прямоугольника зерна занимают высоту $2D$. Нижние зерна под точкой b начинают ускоренно раскатываться, а верхние под точкой a пока не движутся. На участке модуля $2l$ (см. рис. 4) все зерна уже располагаются в один слой без зазоров между собой, при этом зерна под точкой b уже имеют некоторую скорость, а зерна под точкой a только начинают движение. Происходит переход от двухслойной регулярной структуры зерен к однослойной. Ниже точки b зерна начинают ускоренно раскатываться, все более отдаляясь друг от друга, но при удвоенной их концентрации на огнеупорном основании 1 (см. рис. 2).

В исходной опытно-промышленной печи-прототипе [7], конструктивные параметры модулей обжига которой примем в качестве базовых, общая длина огнеупорной поверхности l_0 составляла 0,95 м и равнялась ее ширине $B = 0,95$ м. При этом длина l_0 «покрытой» ленточными электроизлучателями части огнеупорной поверхности модуля равнялась 0,9 м, а зона пересыпания, в которую поступает вермикулит, ссыпаясь с вышерасположенного модуля, имела длину $l = 0,05$ м.

В дальнейших расчетах будем придерживаться этих же размеров, чтобы при сравнении ва-

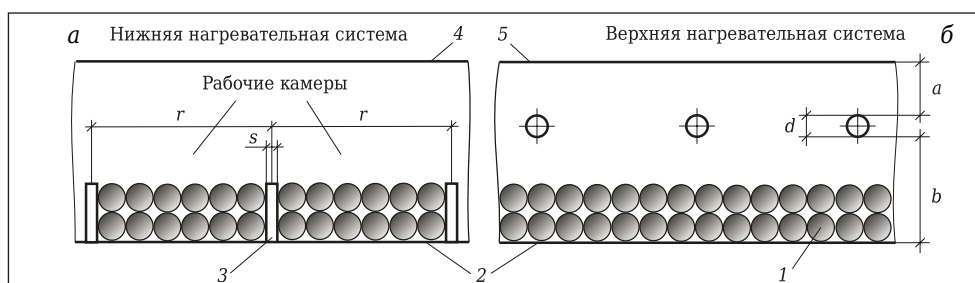


Рис. 3. Фрагменты сечения модулей обжига с нагревательными системами из поверхностных ленточных (а) и подвесных проволочных нагревателей (б)

падает на двухслойный массив сверху. Верхние зерна (или плоские частицы концентрата в зоне их ссыпания на верхний модуль из дозатора) начинают вспучиваться, хотя и закрывают собой частично от излучения нижележащие частицы. Но условий для локального перегрева излучателей в данном случае нет, и поэтому могут быть увеличены подача сырья и, следовательно, производительность печи.

ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА В ЗОНАХ ПЕРЕСЫПАНИЯ И НА СОСЕДНИХ УЧАСТКАХ

Рассмотрим движение зерен по модулю при начальном двухслойном их расположении в зоне пе-

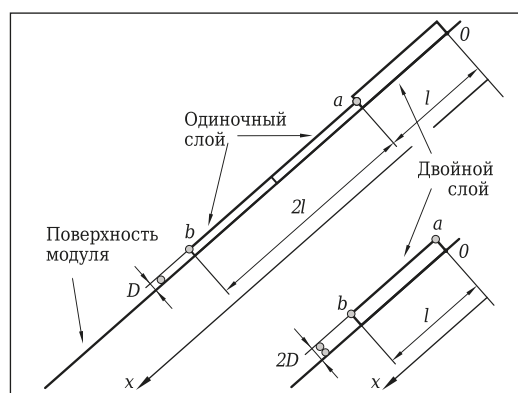


Рис. 4. Иллюстрация перехода от двухслойной структуры зерен к однослойной

риантов получить более точный результат. Для этого конструкция модуля с верхней нагревательной системой должна иметь некоторые контрольные размеры, как показано на рис. 2. Если длина зоны l (см. рис. 4, б) составляет, как в прототипе, 0,05 м и зерна в ней располагаются в два слоя, то за время t на участке модуля $2l$ длиной 0,1 м (см. рис. 4, а и рис. 2) зерна в тепловом поле электронагревателей 6 перестроятся в один слой (см. рис. 2). Следовательно, за счет участка $2l$ общая длина огнеупорной поверхности l_0 теперь увеличится до 1,05 м, а длина l_0 излучающей части нагревательных элементов будет равна 0,9 м, как в прототипе. Таким образом, изменится только длина огнеупорной поверхности l_0 , а длина покрытия вермикулитового потока тепловым излучением l_0 остается прежней. Начиная двигаться от точки a (см. рис. 4, а), каждое зерно пройдет путь, равный $l_0 - l$, т. е. 1,0 м.

Результаты исследования динамики потока вермикулита приведены в публикации [7], поэтому воспользуемся готовыми решениями и определим время t_k движения вспученных (кающихся) зерен по модулям:

$$t_k = \sqrt{2(l_0 - l) / g \sin \alpha} - \frac{\mu}{R} g \cos \alpha, \quad (1)$$

где α — угол наклона модуля, град; g — ускорение свободного падения, м/с²; μ/R — относительный коэффициент сопротивления качению вермикулитовых зерен (размерность μ — метр), определенный экспериментально [7] и равный примерно 0,32; R — усредненный радиус качения, м.

Показано [9], что время движения (скольжения) плоских невспученных частиц в верхнем модуле составляет примерно 10 % полной про-

должительности движения вермикулита в трехмодульной печи-прототипе (2,74 с — постоянная времени печи [7]). Этим можно пренебречь и вести расчет времени по формуле (1), которая дает суммарное время прохождения потока по двум модулям $t_{\Sigma} = 1,3$ с. Но такой расчет делается для шарообразных тел. Анизотропия формы вермикулитовых зерен, не имеющих шаровой симметрии, увеличивает время движения, как показали эксперименты с опытно-промышленной печью, примерно на 40 % [7]). Следовательно, в формулу (1) следует ввести поправочный коэффициент 1,4, и тогда время прохождения потока в двухмодульной печи t_{Σ} (см. рис. 1, б) будет равно 1,82 с.

Обратимся к результатам определения насыпной плотности ρ вспученного вермикулита из ковдорского концентрата КВК-4 в опытно-промышленной трехмодульной печи исходной концепции (см. таблицу) [7]. На первом (верхнем) модуле ρ уменьшается от 540 до 126 кг/м³, и на это затрачивается 33 % тепловой мощности печи, на втором модуле изменяется от 126 до 94 кг/м³, но и на это уже незначительное «довспучивание» также затрачивается треть мощности. Третий модуль, потребляя те же 33 % мощности, изменяет ρ всего на 8 кг/м³. Очевидно, что это далеко не рациональная конструкция печи.

По данным таблицы построен график дегидратации и потери ρ вермикулита Ковдорского месторождения в процессе его обжига в печи (рис. 5). В опытно-промышленной трехмодульной печи-прототипе время прохождения вспучивающихся зерен вермикулита составляло примерно 2,74 с и достигалась плотность вспученного материала около 86 кг/м³ [7]. Модифицированная двухмодульная печь за время 1,82 с способна пропустить в 2 раза больше вермикулита (из-за двухслойного заполнения зон пересыпания) и получить на выходе плотность всего на 9 % больше — 94 кг/м³ (см. рис. 5), потребляя при этом электроэнергии на треть меньше. Эти недостающие 8 кг/м³ восполнит «нулевой» модуль 7 (см. рис. 1, б), что было доказано экспериментально [5].

Однако возможность удвоения производительности и значительного снижения удельной энергоемкости процесса должна быть доказана. Окажется ли достаточно мощности нагревательных систем двух модулей, чтобы за 1,82 с обеспечить полноценное теплосвоение и вспучивание столь плотного вермикулитового потока?

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБЖИГА В МОДУЛЯХ С ВЕРХНЕЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ

При исследовании процесса теплосвоения вермикулита в тепловом поле модулей обжига спусковых печей предполагалось, что к моменту выхода из печи массив вспученного вермикулита нагревается до температуры электрических излу-

Распределение насыпной плотности вермикулита в процессе его движения в печи

Модуль (сверху вниз)	Плотность материала, кг/м ³		Изменение плотности на модуле $\Delta\rho$, кг/м ³
	$\rho_{\text{вх}}$ на входе в модуль	$\rho_{\text{вых}}$ на выходе из модуля	
Первый	540	126	414
Второй	126	94	32
Третий	94	86	8

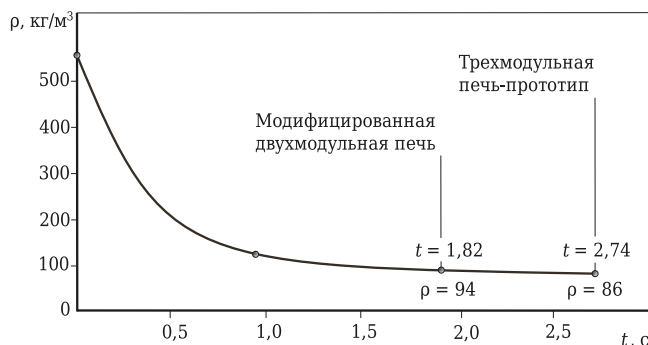


Рис. 5. График дегидратации и потери насыпной плотности вермикулита

чателей; расчеты давали значения усвоенной теплоты θ , для ковдорских концентратов в среднем 1210 кДж/кг [7, 10]. Последние эксперименты на физической полномасштабной модели электрической печи с подвижной подовой платформой показали, что при достижении минимальной плотности вермикулита 90–92 кг/м³ массив вспученного материала достигал температуры около 512 °С, а температура излучающих поверхностей нихрома составляла в разных точках от 718 до 776 °С при среднем значении 747 °С [11]. Столь заметное расхождение привело к необходимости перерасчета уравнения баланса удельных тепловых энергий:

– энергия дегидратации минерала остается прежней: $\theta_x = 196,9$ кДж/кг [7];

– энергия, аккумулированная сухим веществом вспученных зерен, стала меньше: $\theta_c = c_{\text{к.т}} \cdot m \cdot 0,816 \Delta T = 860 \cdot 1,23 \cdot 0,806 (512 - 100) = 349,8$ кДж/кг, где c — средняя теплоемкость вермикулитовых концентратов 860 Дж/(кг·°С) [12]; k_t (1,23) — коэффициент, учитывающий возрастание удельной теплоемкости минерала при повышении температуры [13]; m — масса концентрата (1 кг); 0,806 — доля твердой фазы [7]; (512–100 °С) — перепад температур ΔT , где 100 °С — температура предварительно подогретого концентрата перед подачей в печь;

– теплота фазового перехода химически связанной и межслоевой воды при 100 °С остается прежней: $\theta_b = 258,8$ кДж/кг;

– энергия перегрева водяного пара уменьшится: $\theta_n = c_n \cdot m \cdot 0,115 \Delta T = 1593,4 \cdot 1 \cdot 0,115 (512 - 100) = 75,5$ кДж/кг, где c_n — средняя удельная теплоемкость водяного пара в диапазоне от 100 до 500 °С, составляющая около 1593,4 Дж/(кг·°С) [14];

– теплота нагрева адсорбированного углекислого газа уменьшится и будет равна:

$$\theta_{a.g} = c_{\text{CO}_2} \cdot m \cdot 0,115 \Delta T = 1102 \cdot 1 \cdot 0,115 (512 - 100) = 52,2 \text{ кДж/кг.}$$

Тогда энергия теплоусвоения 1 кг ковдорского концентрата будет равна:

$$\theta = \theta_x + \theta_c + \theta_b + \theta_n + \theta_{a.g} = 933,2 \text{ кДж/кг.}$$

Полученное значение соответствует чистому вермикулитовому концентрату, но в нем присутствует до 10 мас. % инертного материала, который тоже поглощает теплоту: $\theta_n = 0,1 c_n m \Delta T = 0,1 \cdot 942,5 \cdot (512 - 100) = 38,8$ кДж/кг, где 0,1 — массовая доля инертного материала в 1 кг концентрата; c_n — теплоемкость инертного материала (для песка при 20–600 °С c_n в среднем равна 942,5 Дж/(кг·°С) [7]); m — масса исходного концентрата (1 кг); ΔT — изменение температуры при нагреве, °С.

Без учета инертного материала величина θ для чистого вермикулита снизится:

$$\theta = 0,9 \theta = 0,9 \cdot 933,2 = 840,0 \text{ кДж/кг.} \quad (2)$$

Поглощаемая вермикулитом мощность теплового излучения Q_v , Вт, с учетом поглощающей спо-

собности его зерен ($\alpha_b = 0,768$ [9]) и полная удельная энергия теплоусвоения θ , Вт, при температуре нагрева зерен 512 °С связаны соотношением

$$\theta P_G = Q_v, \quad (3)$$

где P_G — массовая производительность печи, кг/с.

Мощность Q_v выражается формулой [16]:

$$Q_v = 2 \cdot \sigma T_n^4 f_n \varepsilon_n (1 + \alpha_b \varphi_{12}) \cdot \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2), \quad (4)$$

где σ — постоянная Стефана–Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [14]; T_n — температура поверхности излучателей нагревательной системы модулей, К; f_n — суммарная площадь поверхности всех излучателей печи, м²; ε_n — степень черноты нихрома (0,96 [17]); α_b — поглощающая способность вермикулитового массива; φ_{12} — средний угловой коэффициент для результирующих потоков мощности соседних излучателей (0,032 [16]); φ_1 и φ_2 — средние угловые коэффициенты для результирующих потоков мощности, идущих от соседних излучателей слева и справа на вермикулитовое единичное зерно [16].

Выразим производительность отношением

$$P_G = m/t, \quad (5)$$

где m — масса вермикулитового концентрата и вспучивающегося вермикулита, одновременно находящегося на огнеупорных поверхностях модулей двухмодульной печи (см. рис. 1, б); t — время движения вермикулита в печи, равное времени обжига.

Приравниваем выражения (3) и (4) и с учетом m/t получим

$$\theta \cdot \frac{m}{t} = 2 \cdot \sigma T_n^4 f_n \varepsilon_n (1 + \alpha_b \varphi_{12}) \cdot \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2). \quad (6)$$

В предыдущей работе автора [18] формула для определения массы вермикулита, одновременно находящегося на огнеупорной поверхности одного модуля, была записана в виде

$$m = \frac{\pi B D (l + \zeta)}{12 (1 - k_n) k_b}, \quad (7)$$

но в нашем случае (см. рис. 1, б) для печи с двумя последовательно соединенными модулями обжига формула (7) примет вид

$$m = \frac{\pi B D \cdot 2 l_0}{12 (1 - k_n) k_b}, \quad (8)$$

где l_0 — длина рабочей поверхности модуля, включая зону пересыпания, м; k_n — коэффициент пористости вспученного материала (0,35); k_b — коэффициент вспучивания, $k_b \sim 0,0085$ м³/кг [19].

Чтобы рассчитать объемную производительность печи P_v , м³/с (см. рис. 1, б), формулу (5) с учетом формулы (8) приведем к виду

$$P_v = \frac{\pi B D l_0}{6 (1 - k_n) t}. \quad (9)$$

Задавая размеры модуля новой печи: $B = 0,95$ м и $l = 0,05$ м, получим производительность на ковдорском концентрате КВК-2 ($D = 0,002$ м), равную $0,0009$ м³/с, или $3,24$ м³/ч. Это примерно в 2 раза больше, чем у печи-прототипа ($1,5 - 1,75$ м³/ч [7]).

Далее, решая совместно выражение (8) и уравнение (5), после соответствующих преобразований получим формулу для определения $T_{и}$, при которой будет обеспечено полноценное вспучивание вермикулита при данной производительности:

$$T_{и} = \sqrt[4]{\frac{\theta \cdot \pi B D l_0 \cdot 10^8}{4 \cdot \sigma (1 - \kappa_{и}) \cdot f_{и} \varepsilon_{и} (1 + \alpha_{в \varphi_{12}}) (2\varphi_1 + \varphi_2) \cdot t}} \quad (10)$$

Температуру рассчитаем при следующих исходных данных: полная энергия теплоусвоения вермикулита $\theta = 933200$ Дж/кг, $B = 0,95$ м, $a = 0,005$ и $b = 0,015$ м (см. рис. 2), $r = 0,035$ м, $D = 0,004$ м, $l_0 = 1,05$ м, количество излучателей в одном модуле 10 шт. диаметром $0,005$ м, их длина $l_3 = 0,95$ м, $\varphi_{12} = 0,032$, $\varphi_1 = 0,058$ и $\varphi_2 = 0,033$. Угловые коэффициенты рассчитаем по алгоритму, описанному в статье [16]. За время обжига $t = 1,82$ с вермикулит должен вспучиться при температуре $884,6$ К, или $611,6$ °С.

Воспользуемся формулой связи температуры вермикулита на выходе из печи и температуры излучателей, приведенной в статье [16]:

$$T_{вер} = T_{и} \sqrt[4]{\frac{f_{и} \alpha_{в} \varepsilon_{и} (1 + \rho_{и} \varphi_{12})}{f_{в}}} \frac{2}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2). \quad (11)$$

По выражению (11) построен график для установления зависимости $T_{вер}$ от $T_{и}$, который в нашем случае имеет вид, показанный на рис. 6. Экспериментально доказано [20], что при температуре вермикулита $510 - 512$ °С независимо от размеров его зерен, если процесс вспучивания имел характер теплового удара $1,5 - 3$ с, вермикулит полноценно вспучивается и достигает минимально возможной плотности. За время обжига $1,82$ с в двухмодульной спусковой печи новой конструкции ковдорский вермикулит будет полностью вспучен, даже не доходя до «нулевого» модуля.

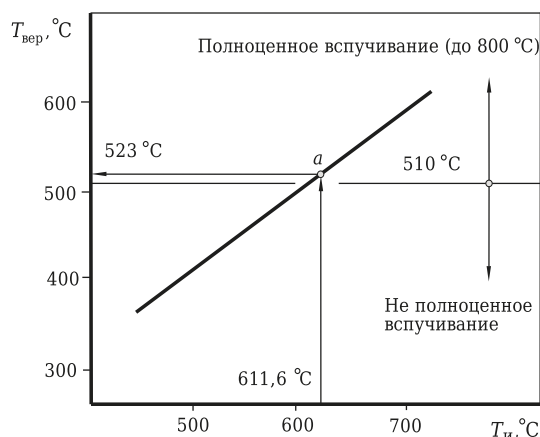


Рис. 6. Зависимость температуры ковдорского вермикулита от температуры излучательных элементов печи

А это означает, что температура излучателей, а следовательно, и потребляемая электроэнергия могут быть немного снижены, чтобы довспучивание вермикулита перенести в дополнительный модуль 7 (см. рис. 1, б). Для этого при настройке печи на оптимальный режим работы должен использоваться тиристорный регулятор мощности.

Определим удельную энергоёмкость обжига ковдорского вермикулита, исходя из соотношения тепловой и электрической мощностей N , Вт:

$$N = \sigma T_{и}^4 f_{и} = 3kIU, \quad (12)$$

где k — поправочный коэффициент, учитывающий потери электрической мощности трехфазной сети ($3IU$) при ее преобразовании в тепловую.

Удельная энергоёмкость процесса обжига e_y , Дж/м³, с учетом формулы (9) будет равна

$$e_y = \frac{\sigma T_{и}^4 f_{и}}{\Pi_v} k. \quad (13)$$

При коэффициенте потерь k , равном $1,16$, расчет по формуле (13) дает $e_y = 50,4$ Дж/м³.

Исследовали возможности и перспективы применения электрических модульно-спусковых печей с последовательно-параллельным соединением модулей обжига и новой конструкцией верхней нагревательной системы, в результате чего была предложена четырехмодульная печь производительностью $2,56$ м³/ч с удельной энергоёмкостью обжига ковдорского концентрата $63,5$ мДж/м³ [20]. Это очень хорошие показатели, практически равные показателям электрических печей с подвижной подовой платформой [6]. Однако из-за двух верхних параллельно работающих модулей, в которых вермикулит движется однослойным потоком, ее производительность ниже, чем у новой двухмодульной ($2,56$ против $3,24$ м³/ч), а удельная энергоёмкость больше ($63,5$ против $50,4$ Дж/м³). Следует отметить, что у опытно-промышленной трехмодульной печи-прототипа удельная энергоёмкость не ниже 240 мДж/м³ [3, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный результат — снижение удельной энергоёмкости процесса обжига вермикулита в двухмодульной печи с «нулевым» (неэлектрифицированным) модулем до уровня $50,4$ Дж/м³ — новое радикальное техническое решение в развитии концепции электрических модульно-спусковых печей. При меньших габаритных размерах и меньшей сложности конструкции получена печь с удвоенной производительностью при сниженном на треть потреблении электроэнергии. Такие печи будут конкурировать с печами на основе подвижных подовых платформ [6]. В сравнении с ними двухмодульные спусковые печи имеют только один привод для работы барабанного дозатора, тогда как печи с подовыми платформами требуют дополнительного управляемого привода для соз-

дания колебательных движения подвижного пода и движения вермикулита за счет эффекта вибро-транспортирования.

Создание нагревательной системы печи из набора проволочных излучателей тепловой энергии с их верхним расположением и закреплением под

Библиографический список

1. **Нижегородов, А. И.** Некоторые аспекты технологии подготовки и обжига вермикулитовых концентратов в электрических печах / А. И. Нижегородов // Строительные материалы: technology. — 2007. — № 11. — С. 16, 17.

2. **Ахтямов, Р. Я.** Вермикулит — сырье для производства огнеупорных теплоизоляционных материалов / Р. Я. Ахтямов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 59–64.

3. **Nizhegorodov, A. I.** Methods and limits for improving the energy efficiency of modular-pouring electrical furnaces for firing vermiculite. Transitioning to a new concept / A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 585–590.

Нижегородов, А. И. Пути и пределы повышения энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита. Переход к новой концепции / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 13–18.

4. **Nizhegorodov, A. I.** Transformation of vermiculite energy into mechanical transformation energy during firing in electric furnaces with «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 239–245.

Нижегородов, А. И. Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 19–25.

5. **Nizhegorodov, A. I.** Study of an electric furnace physical model for firing vermiculite with a «ze-ro» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 246–251.

Нижегородов, А. И. Исследование физической модели электрической печи для обжига вермикулита с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 13–18.

6. **Nizhegorodov, A. I.** Electrical roasting system with vibrational batch supply / A. I. Nizhegorodov // Russian Engineering Research. — 2017. — Vol. 37, № 3. — P. 180–184.

7. **Нижегородов, А. И.** Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск : Изд. ИрГТУ, 2011. — 172 с.

8. Пат. 192841, Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для получения вспученного вермикулита / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИРНИТУ. — № 2019121160 ; заявл. 08.07.2019 ; опубл. 02.10.2019, Бюл. № 28.

9. **Nizhegorodov, A. I.** Analytical model of absorption-reflection properties of vermiculite under thermal / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin, T. B. Bryanskikh // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 19–24.

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

10. **Нижегородов, А. И.** Опыт эксплуатации технологического оборудования и комплексов для переработ-

термокрышками модулей не только энергетически эффективнее прежней нагревательной системы из П-образных камер из ленточного нихрома [7], но и обеспечивает пропускную способность печи, удваивая подачу концентрата в печь и ее производительность.

ки вермикулитовых концентратов и конгломератов. Огнеупоры и техническая керамика / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 9. — С. 14–20.

11. **Нижегородов, А. И.** Испытания новой альтернативной электрической печи для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, Т. Б. Брянских, А. Н. Гаврилин [и др.] // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. — 2018. — Т. 329, № 4. — С. 142–153.

12. Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям слюды. — М. : Мин-во природных ресурсов РФ, 2005. — 41 с.

13. **Хвостенков, С. И.** О теплоте гидратации и магнитной восприимчивости вермикулита / С. И. Хвостенков, О. А. Залкинд // Горнометаллургический институт Кольского ф-ла АН СССР : сб. науч. трудов. — 1966. — С. 90–100.

14. **Яворский, Б. М.** Справочник по физике для инженеров и студентов вузов / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. — М. : Наука, 1968. — 940 с.

15. **Гершенков, А. Ш.** Выделение вермикулитового концентрата из хвостов обогащения вермикулитовых руд и его использование в жаростойком бетоне / А. Ш. Гершенков, М. С. Хохуля, О. Н. Крашенинников, С. В. Бастрыгина // Горный журнал. — 2011. — № 11. — С. 57–59.

16. **Нижегородов, А. И.** Моделирование переноса лучистой энергии на сыпучую среду в электропечах с верхним положением излучающих элементов / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 10–14.

17. **Кутателадзе, С. С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление : справ. пособие / С. С. Кутателадзе. — М. : Энергоатомиздат, 1990. — 367 с.

18. **Нижегородов, А. И.** Перспективы применения и возможности электрических модульно-спусковых печей с измененной структурой и новой конструкцией нагревательной системы / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 14–19.

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

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

21. **Nizhegorodov, A. I.** Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite / A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 361–365.

Нижегородов, А. И. Теория и опыт применения электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 34–38. ■

Получено 24.01.20
© А. И. Нижегородов, 2020 г.

К 80-летию СТАНИСЛАВА АЛЕКСЕЕВИЧА СУВОРОВА

28 июня 2020 г. отметил свой юбилей выдающийся ученый в области физической химии, материаловедения и технологии огнеупоров, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор технических наук **Станислав Алексеевич Суворов.**

Важнейшим достижением почти 60-летней научной и педагогической деятельности С. А. Суворова является созданная им научная школа, продолжающая и развивающая традиции, заложенные выдающимися предшественниками: И. В. Гребенщиковым, Д. С. Белянкиным, Н. А. Тороповым, Э. К. Келером, Я. В. Ключаровым.

Научное предвидение, основанное на высочайшей квалификации, позволило С. А. Суворову приоритетно сформулировать теоретические принципы технологии различных классов огнеупоров, предназначенных для эксплуатации в условиях интенсивного воздействия высоких температур, значительных температурных градиентов, вакуума, интенсивных потоков газов, металлических расплавов.

С. А. Суворовым совместно с учениками и в тесном сотрудничестве с ведущими предприятиями — производителями и потребителями огнеупоров создан ряд уникальных изделий и материалов, освоенных в промышленном масштабе. В этом ряду карбонированные набивные массы и изделия для футеровки сталеразливочных ковшей и электропечей; изделия из плавленного периклаза для МНЛЗ; набивные массы и нейтрализаторы для защиты футеровки камер вакуумирования стали; эластичные



огнеупорные материалы (ЭЛОМы); композиции для образования защитных слоев на футеровке сталеплавильных конвертеров; термостойкие экраны котлов-утилизаторов кислых газов; термостойкие оксидные огнеупоры для наплавления легированного кварцевого стекла; теплоизоляционные изделия из вермикулита, применяемые в кладке тепловых агрегатов и в стройиндустрии; жаростойкие композиционные электроизоляционные слюдопластовые материалы.

Большой вклад внес С. А. Суворов в развитие технологии конструкционных материалов. Большинство разработанных технологий

и материалов возникли из оригинальных и авангардных решений и превосходят мировой уровень. В их числе: скоростной синтез высокотемпературных соединений (титанат алюминия, муллит, магнезиально-глиноземистая шпинель и др.); способ получения монокристаллических игольчатых кристаллов муллита и шпинели; технология изделий из шпинели, прозрачной в оптическом диапазоне; резистивные радиантные тепловыделяющие элементы на основе легированного хромита лантана с увеличенным ресурсом работы и повышенной экологической чистотой для окислительных газовых сред с температурой 2000 К и выше; безудачная монокристаллическая теплоизоляция для высокотемпературной техники высоких давлений; технология объемных каркасных элементов сложной формы, образованных из монокристаллических игольчатых и волокнистых кристаллов муллита; огнеупоры и фильтры для производства и переработки сверхчистых материалов и сплавов нового поколения; нанофрагментированные высокотемпературные композиционные материалы на основе Al_2O_3 и ZrO_2 ; теплоизоляция для выращивания монокристаллов при температурах до 2200 °С; высокотемпературные материалы с близким к нулю интегральным ТКЛР и повышенной термостойкостью и др.

С. А. Суворов — автор и соавтор 8 монографий, более 360 авторских свидетельств и патентов, более 750 научных публикаций. Под

его руководством подготовлены тысяча инженеров, бакалавров и магистров, 80 кандидатов и 7 докторов наук. Многие ученики и воспитанники Станислава Алексеевича занимают видное положение в науке, производстве, бизнесе, в сфере образования. Много сил и времени Станислав Алексеевич уделяет повышению квалификации работников огнеупорных и металлургических предприятий, среди них ПАО «Северсталь», ОАО НЛМК, АО «Боровичский комбинат огнеупоров» и многие другие.

Высочайшая квалификация, богатый профессиональный и жизненный опыт, принципиальность, доброжелательное отношение к коллегам, подчиненным, ученикам снискали Станиславу Алексеевичу заслуженный авторитет среди научной и академической общественности. Он действительный член Российской академии естественных наук, член-корреспондент Российской академии технологических наук, член-корреспондент Российской инженерной академии и Международной инженерной академии.

Заслуги С. А. Суворова в научной и педагогической деятельности отмечены высокими государственными наградами, он удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации». Большой вклад вносит С. А. Суворов в издание журнала «Новые огнеупоры», являясь бессменным членом его редакционной коллегии и активным автором.

**Редакционная коллегия и читатели журнала
«Новые огнеупоры» поздравляют
Станислава Алексеевича с юбилеем и от всей души
желают ему крепкого здоровья, новых творческих
достижений, счастья и благополучия.**

Д. Т. Н. С. Н. Перевислов¹ (✉), Д. Х. Н. И. Б. Баньковская¹, А. Н. Николаев¹,
К. Х. Н. Д. В. Коловертнов¹, К. Т. Н. Д. Д. Несмелов²

¹ ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.3:546.831.4

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ZrB_2-Si

Получен плотный композиционный материал в системе ZrB_2-Si (1400 °С, воздушная атмосфера). Исследованы структура, фазовый состав и основные физические свойства (плотность, пористость, модуль упругости, критический коэффициент интенсивности напряжений, твердость по Виккерсу) жаростойких материалов.

Ключевые слова: диборид циркония, жаростойкий композиционный материал, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы повысился интерес к высокотемпературной керамике, в значительной степени благодаря развитию ракетных и космических технологии. Большинство современных жаростойких изделий должны состоять из материалов, способных работать в экстремальных условиях, таких как окислительная атмосфера, высокая температура (выше 1400 °С), воздействие агрессивных газовых потоков [1]. К материалам, отвечающим этим требованиям, относятся тугоплавкие бориды, карбиды и нитриды переходных металлов, например ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , TaC , HfN и ZrN , имеющие температуры плавления выше 3000 °С [2]. ZrB_2 является перспективным жаростойким материалом для высокотемпературного и конструкционного применения благодаря высокой температуре плавления (3040 °С) и более низкой плотности (6,09 г/см³), по сравнению с самым жаростойким боридом — HfB_2 (3250 °С и 11,2 г/см³ соответственно) [3].

Диборид циркония имеет гексагональную кристаллическую сингонию типа AlB_2 . По аналогии с диборидом титана [4] он сочетает ряд уникальных свойств: высокую твердость ($HV = 22,5$ ГПа), модуль упругости ($E = 350$ ГПа), электропроводность ($\chi = 9,2 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹), коррози-

онную стойкость и жаростойкость, позволяющие использовать материалы на его основе при работе в экстремальных условиях высоких температур (до 1400 °С в воздушной атмосфере) [5, 6]. Именно благодаря хорошей жаростойкости покрытия на основе ZrB_2 используют в качестве защиты графитовых изделий, работающих длительное время при критических температурах [6, 7]. ZrB_2 хорошо смачивается многими металлами (Ti, Fe, Co, Ni, Pb, Au и др.), но практически не взаимодействует с ними с образованием новых соединений, что позволяет получать плотные материалы путем пропитки металлами пористых заготовок по аналогии с реакционно-спеченными SiC и B_4C [8–12]. Благодаря инертности ZrB_2 на его основе изготавливают тигли для разлива металлов, катоды Холла – Херулта, термокарманы для термометров и трубы для рафинирования стали [13]. Предел прочности при изгибе σ и критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} керамики на основе ZrB_2 составляют 300–375 МПа и 4,0–5,0 МПа·м^{1/2} соответственно, коэффициент теплового расширения $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [13].

Плотную керамику на основе ZrB_2 получают горячим прессованием или твердофазным спеканием. Для повышения спекаемости в материал вводят добавки, улучшающие уплотнение ZrB_2 . Также в материал вводят SiC, повышающий стойкость к окислению [14, 15], BN, улучшающий стойкость к термическому удару, и B_4C , повышающий твердость и трещиностойкость [15].

Для повышения жаростойкости покрытий на основе ZrB_2 в их состав вводят стеклообра-



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

зующие (при термообработке на воздухе) компоненты, например MoSi_2 , Si, SiO_2 и др. [16, 17]. Так, на поверхности кристаллических частиц ZrB_2 формируется борокремнеземный расплав, повышающий жаростойкость. Иногда для повышения прочностных характеристик покрытий на основе ZrB_2 в материал вводят частицы Al_2O_3 или волокна SiC , Al_2O_3 , ZrO_2 (5–15 мас. %) [18].

Цель настоящей работы — изучение механических характеристик композиционных материалов системы ZrB_2 –Si.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки ZrB_2 ($d_{0,5} = 22$ мкм) и технического Si ($d = 20$ –80 мкм). Порошки состава 30, 50 и 70 мас. % ZrB_2 и 70, 50 и 30 мас. % Si соответственно, перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч. Шихтовые смеси пластифицировали 2 % водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 100 мкм. Из гранулированной шихтовой смеси под давлением 100 МПа формовали образцы размерами $15 \times 15 \times 5$ мм для физико-механических испытаний. Термообработку образцов проводили в электрической печи в воздушной атмосфере при 1400 °С в течение 2 ч. Верхний стекловидный слой образцов толщиной 0,5 мм сошлифовывали, рентгенофазовый анализ проводили с их внутренней поверхности, физические и механические свойства определяли на образцах с шлифованной поверхностью.

Кажущуюся плотность ρ и открытую пористость P образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Качественный и количественный фазовый состав материалов исследовали на дифрактометре Rigaku Smartlab 3. Модуль упругости E определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу HV и критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} определяли методом индентирования на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,7 кг. Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Meiji IM 7200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из условий спекания материалов ZrB_2 –Si является хорошая смачиваемость частиц ZrB_2 кремниевым расплавом (угол смачивания составляет 5–10°), при которой силы поверхност-

ного натяжения облегчают перестройку частиц и уплотнение материала. Рост зерен и формирование структуры композиционного материала осуществляются по механизму растворения-перекристаллизации («остwaldовского укрупнения») [19].

Согласно рентгенофазовому анализу, спеченные материалы системы ZrB_2 –Si включают фазы диборида циркония, кремния, оксида кремния и ортосиликата циркония ZrSiO_4 (рис. 1). Согласно результатам количественного анализа (табл. 1), при спекании материалов с высоким исходным содержанием ZrB_2 количество фазы ZrSiO_4 уменьшается, а фазы SiO_2 возрастает, что подтверждается при изучении интенсивности пиков на дифрактограммах (см. рис. 1).

Микроструктура ZrB_2 –Si-материалов свидетельствует о низкой пористости образцов (рис. 2). Черным цветом показаны зерна ZrB_2 , круглые светло-серые области соответствуют Si, на поверхности которого в результате окисления формируется фаза SiO_2 (белого цвета). ZrB_2 и Si взаимодействуют с кислородом при спекании в воздушной атмосфере с образованием ZrSiO_4 (темно-серого цвета) (см. рис. 2, з).

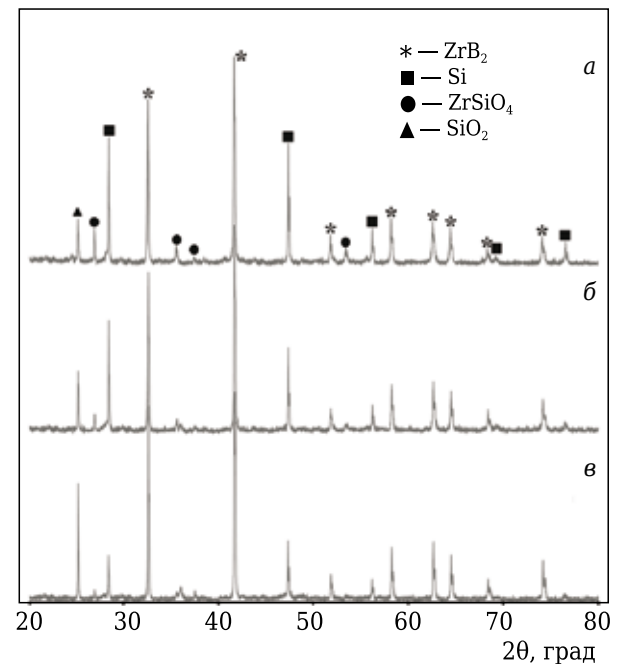


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ композиционных материалов системы ZrB_2 –Si, содержащих 30 (а), 50 (б) и 70 мас. % ZrB_2 (в)

Таблица 1. Количественный анализ кристаллических фаз материалов систем ZrB_2 –Si

Номер образца	Исходный состав материала	Содержание компонентов в образцах после термообработки, мас. %			
		ZrB_2	Si	ZrSiO_4	SiO_2
1	70 мас. % ZrB_2 + 30 мас. % Si	65,65	21,91	1,42	11,02
2	50 мас. % ZrB_2 + 50 мас. % Si	46,64	39,96	4,49	8,91
3	30 мас. % ZrB_2 + 70 мас. % Si	25,95	64,28	6,97	2,80

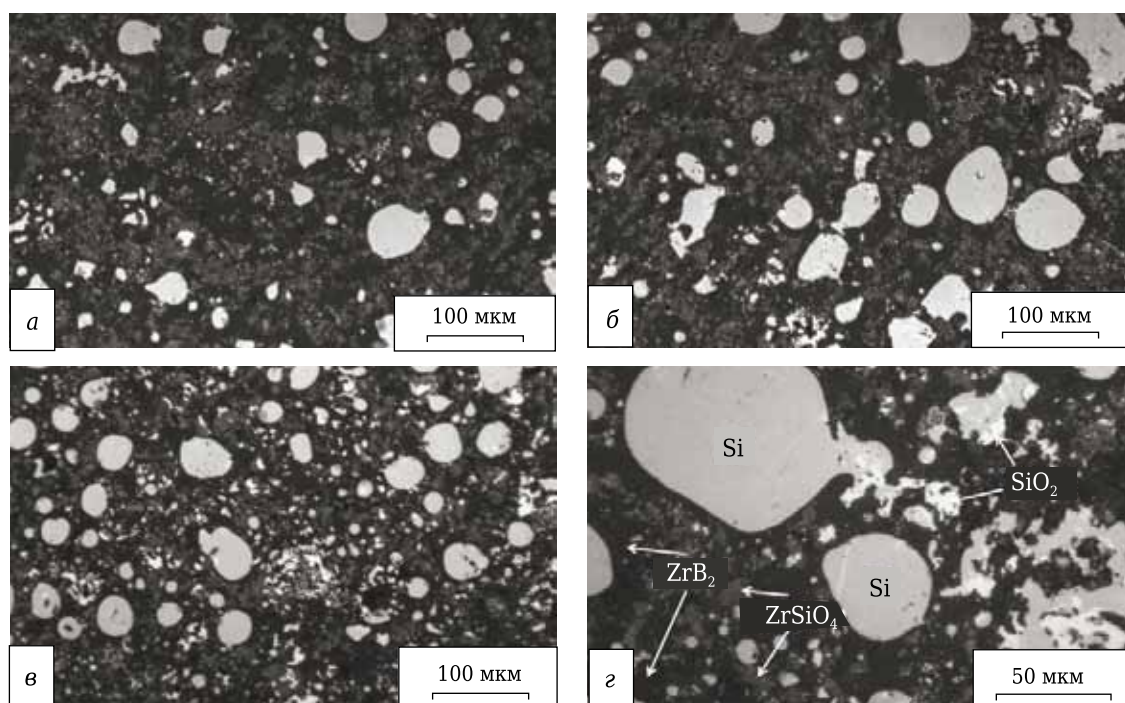


Рис. 2. Микроструктура материалов системы ZrB_2 -Si составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в, г). Увеличение: а-в — $\times 200$; г — $\times 500$

Высокая плотность материалов (96,6–98,8 % от теоретической) свидетельствует о полноте прохождения процесса спекания. Важным параметром при формировании композиционных материалов, негативно влияющим на механические свойства, является пористость (табл. 2). При добавлении большего количества Si пористость материала уменьшается до 1,2 % (для материала состава 3).

В процессе термообработки при 1400 °C в воздушной атмосфере на поверхности образцов возникает пленка из борокремнеземного стеклообразующего расплава, сформированного в результате окисления Si и ZrB_2 , защищающая от дальнейшего окисления вглубь материала. Для механических испытаний композиционных материалов системы ZrB_2 -Si образцы сошлифовывали до удаления с поверхности основного стекловидного слоя. Присутствие на дифрактограммах SiO_2 (см. рис. 1) свидетельствует о глубине проникновения стеклофазы в объем материала при окислении.

На величину E влияет наличие дефектов (микротрещин, пор и др.). Также огромное влияние оказывает полифракционный состав материала (наличие двух или более компонентов, как правило характеризующихся более низким

значением E). Например, кремний имеет меньшее значение E , следовательно, при возрастании его содержания в исходном составе до 70 мас. % E материала системы ZrB_2 -Si уменьшается (см. табл. 2).

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость, которую оценивали исходя из вычисления значений K_{Ic} . Для керамики системы ZrB_2 -Si характерны высокие значения K_{Ic} из-за высокой плотности материала (см. табл. 2). Введение Si, выступающего как цементирующая фаза, повышает механические характеристики, однако при его высоком содержании (состав 3) материалы становятся более хрупкими и их K_{Ic} снижается (см. табл. 2). На рис. 3 показана микроструктура материала 70 мас. % ZrB_2 + 30 мас. % Si (состав 1) с отпечатком индентора (пирамиды Виккерса). Полифракционный состав материала позволяет ослаблять интенсивность распространения трещин. Отпечаток индентора (см. рис. 3) затронул фазы ZrB_2 , Si и $ZrSiO_4$. Из-за высокой хрупкости Si при вдавливании индентора произошло разрушение Si (из нижнего угла отпечатка пирамиды Виккерса), между тем, выйдя за границы кремниевой фазы, трещина продолжила свое движение. Исходящая из верхнего правого угла

Таблица 2. Свойства материалов системы ZrB_2 -Si

Номер образца	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E \pm 8$, ГПа	$K_{Ic} \pm 0,04$, МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 0,1$, ГПа
1	4,80	3,4	311	4,18	15,6
2	4,15	1,5	252	4,43	13,7
3	3,42	1,2	209	3,51	11,6

пирамиды Виккерса трещина гасит свою интенсивность, двигаясь сквозь фазы ZrB_2 и $ZrSiO_4$ (см. рис. 3).

В поликристаллических материалах чаще всего наблюдается интеркристаллитный механизм разрушения (трещина распространяется вдоль зерен твердой фазы, огибая их, увеличивая путь своего движения и тем самым повышая значение K_{Ic}). Такая модель разрушения называется «отклонение трещины» [20].

Твердость материалов системы ZrB_2 -Si определяется аддитивным вкладом твердостей входящих в нее фаз (ZrB_2 , Si, SiO_2 , $ZrSiO_4$). HV уменьшается при увеличении содержания Si в составе материала (см. табл. 2). Максимальные значения механических свойств получены на материале состава 1 (с малым содержанием Si): $E = 311 \pm 8$ ГПа; $K_{Ic} = 4,18 \pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV = 15,6 \pm 0,1$ ГПа (см. табл. 2).

Исходя из полученных ранее данных по жаростойкости материалов системы ZrB_2 -Si, оценке возможности их работы в воздушной среде при температуре до 1400 °C [16], можно рекомендовать полученные композиционные материалы для высокотемпературного применения, например в качестве защитных покрытий на графитовые изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спеканием в воздушной атмосфере при 1400 °C в течение 2 ч получены плотные материалы на

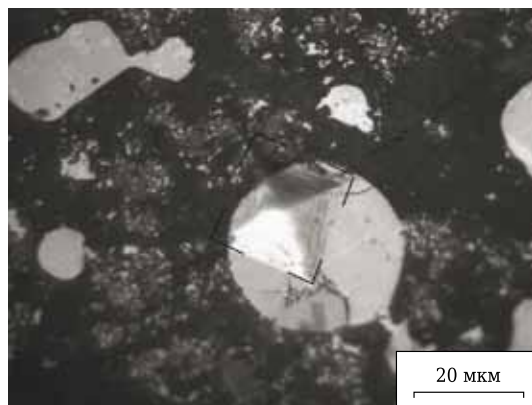


Рис. 3. Отпечаток пирамиды Виккерса при исследовании твердости и определении K_{Ic} материала состава 1

основе системы ZrB_2 -Si, обладающие высоким уровнем механических свойств (материалы с исходным количеством Si 30 мас. %): $E = 311 \pm 8$ ГПа; $K_{Ic} = 4,18 \pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV = 15,6 \pm 0,1$ ГПа. При спекании на поверхности образцов формируется пленка из борокремнеземного стеклообразующего расплава, препятствующая дальнейшему окислению вглубь материалов, что позволяет использовать их при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 19-73-10180).

Библиографический список

1. **Kolodziej, P.** Aerothermal performance constraints for hypervelocity small radius unswept leading edges and nose tips / P. Kolodziej // National Aeronautics and Space Administration. Ames Research Center Moffett Field, California. — 1997. — № 7. — P. 1–11.
2. **Telle, R.** Transition metal boride ceramics / R. Telle, L. S. Sigl, K. Takagi // In handbook of ceramic hard materials. VCH. Germany. Weinheim. — 2000. — № 2. — P. 803–945.
3. **Levine, S. R.** Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aero propulsion use / S. R. Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — № 22. — P. 2757–2767.
4. **Zhang, G. J.** Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC composites / G. J. Zhang, Z. Y. Deng, N. Kondo [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 9. — P. 2330–2332.
5. **Mallik, M.** Electrical and thermophysical properties of ZrB_2 and HfB_2 based composites / M. Mallik, A. J. Kailath, K. K. Ray [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 10. — P. 2545–2555.
6. **Zapata-Solvas, E.** Mechanical properties of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 7. — P. 1373–1386.
7. **Ren, X.** ZrB_2 -SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites / X. Ren, H. Li, Y.

Chu [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 5. — P. 7171–7176.

8. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173.

Перевислов, С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.

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

10. **Rumyantsev, I. A.** Lightweight composite cermets obtained by titanium-plating / I. A. Rumyantsev, S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 405–409.

Румянцев, И. А. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 54–57.

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

Перевислов, С. Н. Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак,

М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37.

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

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

13. **Mroz, C.** Annual minerals review. Zirconium diboride / C. Mroz // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1995. — Vol. 74, № 6. — P. 165, 166.

14. **Tripp, W. C.** Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB₂ / W. C. Tripp, H. H. Davis, H. C. Graham // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1973. — Vol. 52, № 8. — P. 612–616.

15. **Sakai, K.** Some characteristics and applications of ZrB₂ composite ceramics / K. Sakai // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* — 1989. — № 24. — P. 526–532.

16. **Ban'kovskaya, I. B.** Preparation of composites in the ZrB₂-Si system and investigation of their properties / I. B. Ban'kovskaya, D. V. Kolovertnov, L. P. Efimenko // *Glass*

Physics and Chemistry. — 2011. — Vol. 37, № 2. — P. 188–195.

17. **Guo, W. M.** Microstructural evolution of ZrB₂-MoSi₂ composites during heat treatment / W. M. Guo, Z. G. Yang, G. J. Zhang // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37, № 7. — P. 2931–2935.

18. **Ban'kovskaya, I. B.** The influence of aluminum oxide on the heat resistance of the coatings based on the zirconium boride-silicon composite / I. B. Ban'kovskaya, M. V. Sazonova, D. V. Kolovertnov // *Glass Physics and Chemistry.* — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 59–63.

19. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // *Glass and Ceramics.* — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.

20. **Kim, J. Y.** R-curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α-SiC / J. Y. Kim, H. G. An, Y. W. Kim [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35, № 15. — P. 3693–3697. ■

Получено 05.01.20

© С. Н. Перевислов, И. Б. Баньковская,
А. Н. Николаев, Д. В. Коловертнов,
Д. Д. Несмелов, 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>

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

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

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

РАЗРАБОТКА ПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИЕМ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ С РАЗНЫМИ СМЕСЯМИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние добавки порошков Zr и Mo, Zr и Ta на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит- β -SiAlON-*c*-BN образцов в ходе их плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С. Синтезированные порошки β -SiAlON и *c*-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и *c*-BN соответственно. Спеченные образцы со смесью Zr и Mo, Zr и Ta показывают интенсивную муллитизацию, активный прирост β -SiAlON и менее интенсивное развитие *c*-BN в интервале 1200–1600 °С. В образце с добавкой Zr и Mo заметно активное развитие кристаллических фаз β -Mo₂Zr, Mo и Mo₂Zr, а в образце с добавкой Zr и Ta наблюдается интенсивный прирост кристаллических фаз β -Ta, Zr, α -Zr, Ta, α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ с ростом температуры. Смесью Zr и Mo стимулирует формирование более равномерной и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, округлой формы частиц металлического Mo, β -Mo₂Zr, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и способствует снижению размеров зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °С. Состав с добавкой Zr и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает лучшие значения физико-механических свойств, трещиностойкость с незначительным количеством микротрещин, а также большую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Mo, муллит- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Ta, твердые растворы в металлических фазах, плазменно-искровое спекание, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема хрупкости границ областей оксидно-безоксидных кристаллических фаз различных твердых и ударостойких керамических материалов широко распространена, важна для изучения механизмов и интенсивности спекания разнородных порошков, формирования фазового состава, микроструктуры, свойств в пограничных слоях и, как результат, разработки новых видов данных материалов [1–4]. Причина указанной проблемы — неравномерная диффузия на границах спекаемых частиц разнородных керамических компонентов, связанная с различием коэффициентов диффузии в спекаемых порошках с ростом температуры и нагрузки прессования [3, 4]. В результате в пограничных слоях областей кристаллических фаз образуются

участки дислокаций, вызывающие микротрещины разной траектории и длины, уменьшаются упругие свойства и повышается хрупкость, что снижает уплотнение и укрепление пограничных структур разнородных керамических частиц материалов [3, 4].

Для решения данных проблем применяют разные методы, например добавление в спекаемые плазменно-искровым способом смеси оксидного и безоксидного порошков сиалона [5], оксидных компонентов, в частности Y₂O₃ и Dy₂O₃, формирующих с оксидным и безоксидным порошками легкоплавкие эвтектики и твердые растворы [6, 7], кубического ZrO₂ [8], твердого раствора TiC-ZrC [9]. Данные добавки по-разному стимулируют диффузию оксидного и безоксидного компонентов на границах разнородных спекаемых частиц в жидкой и твердой фазах [5–9]. Указанные методы не всегда применимы на практике в силу особенностей и побочных процессов используемых добавок, влияющих на интенсивность и равномерность спекания смесей оксидного и безоксидного порошков, уплотнение и укрепление пограничной



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

структуры областей кристаллических фаз, значения физико-механических свойств материалов [5–9].

В то же время активно применяется метод, в ходе которого в спекаемые смеси безоксидных компонентов добавляют смеси порошков металлов, например Ni и Co, Ni и Mo [10–13]. Главной его особенностью является формирование твердых растворов металлических фаз и интерметаллических соединений в расплаве Ni и/или Co [10–13]. В ходе данного процесса исключается превращение порошков металлов в безоксидные компоненты [10–13] в отличие от спекаемых смесей безоксидных компонентов и порошка металла, где образующийся из порошка металла безоксидный компонент в зависимости от его свойств разрыхляет, разрушает или уплотняет, укрепляет пограничные структуры областей кристаллических фаз, а в результате по-разному влияет на соотношение хрупких и упругих свойств, значения модуля упругости, твердости и ударной вязкости материалов [14, 15]. Спекание смесей безоксидных компонентов со смесями порошков Ni и Co, Ni и Mo регулирует соотношение форм, размеров, спекаемость частиц твердых растворов керамической, металлической фаз и интерметаллических соединений, соотношение хрупкости/уплотнения и укрепления, трещиностойкость пограничных слоев областей керамической и металлической фаз [10–13].

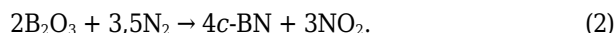
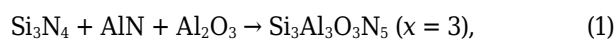
Цель работы — изучение влияния добавки порошков Zr и Mo, Zr и Ta на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита-β-SiAlON-с-BN-образцов в ходе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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чисто-

та 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Данные компоненты взвешивали в весовой пропорции, отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) около 10 мин. Синтез порошков β-SiAlON и с-BN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием исходных компонентов (табл. 1).

Синтез β-SiAlON и с-BN проводили по реакциям:



Порошки β-SiAlON и с-BN со смесью добавок Zr и Mo, Zr и Ta перемешивали в весовых пропорциях (табл. 2) в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение примерно 10 мин с получением двух различных групп однородных смесей (см. табл. 2).

Полученную смесь порошков Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с двумя приготовленными группами смесей порошков β-SiAlON/с-BN/Zr/Mo и β-SiAlON/с-BN/Zr/Ta в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение примерно 10 мин.

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 и 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_{1c} определяли методами, описанными в статье [4]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, β-Si₃Al₃O₃N₅ 3,09, с-BN 3,49, h-BN 2,1, α-Mo,Zr 2,46, β-Mo,Zr 3,52, α-Ta,Zr 6,52, β-Ta,Zr 7,68, β-Zr,Ta 2,95, α-Zr,Ta 4,0, Mo 10,28, Ta 16,69, Mo₂Zr 3,89, Ta₃Zr 3,97, Ta₃Zr₂ 4,34.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
β-SiAlON	Si ₃ N ₄ /AlN/Al ₂ O ₃	Merck, Germany/Aldrich, Belgium/Aldrich, Belgium	97,5/99,5/98,5
с-BN	B ₂ O ₃ /N ₂	Merck, Germany/Aldrich, Belgium	99,5/98,5
Zr	Zr	Aldrich, Belgium	99,0
Mo	Mo	Merck, Germany	99,5
Ta	Ta	Aldrich, Belgium	99,5

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях порошков*

Показатели	M30SiAlON10BN30Zr30Mo	M30SiAlON10BN30Zr30Ta
Масса компонентов 30 мол. % β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ / 10 мол. % с-BN / 30 мол. % Zr / 30 мол. % Mo	59,06 / 1,67 / 18,98/20,29	–
Масса компонентов 30 мол. % β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ / 10 мол. % с-BN / 30 мол. % Zr / 30 мол. % Ta	–	50,22/1,42/16,14/32,22
Соотношение 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ /β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ /с-BN/Zr/Mo, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ /β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ /с-BN/Zr/Ta	1,69/59,88/5,26/4,92	1,99/70,42/6,19/3,10
* Масса компонентов (3Al ₂ O ₃ /2SiO ₂) 71,8/28,2 г на 100 г смеси.		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков сиалона и *c*-BN (рис. 1) представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами β -SiAlON с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и интенсивными дифракционными максимумами *c*-BN.

Фазовый состав образцов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 2.

Образцы со смесью Zr и Mo, Zr и Ta характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 и формированием его стехиометрического состава. Также наблюдается развитие β -SiAlON, примерно равное увеличению муллита в диапазоне 1200–1600 °С. Это связано со структурированием сиалона через вязкое течение данного компонента. Однако развитие *c*-BN менее интенсивное по сравнению с приростом муллита и β -SiAlON в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено плотной (кубической) структурой данного компонента с выраженными в *c*-BN ковалентными связями, развитой диффузией и структурированием *c*-BN в твердой фазе. В образцах заметно относительно активное формирование *h*-BN и связанное с этим снижение интенсивности дифракционных максимумов *c*-BN в интервале 1400–1600 °С. Это связано с частичной фазовой трансформацией *c*-BN $\rightarrow$ *h*-BN. При этом взаимодействия β -SiAlON с *c*-BN и *h*-BN не наблюдается. На это указывает отсутствие дополнительных дифракционных максимумов в интервале 1200–1600 °С.

В образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo наблюдается развитие кристаллических α -, β -Mo,Zr, молибдена и Mo_2Zr фаз в интервале 1200–1600 °С. При 1200 °С в основном формируются малоинтенсивные дифракционные максимумы менее плотной структуры α -Mo, Zr и кристаллического Mo. Это связано с низкой растворимостью Zr в Mo и слабой кристаллизацией Mo в твердой

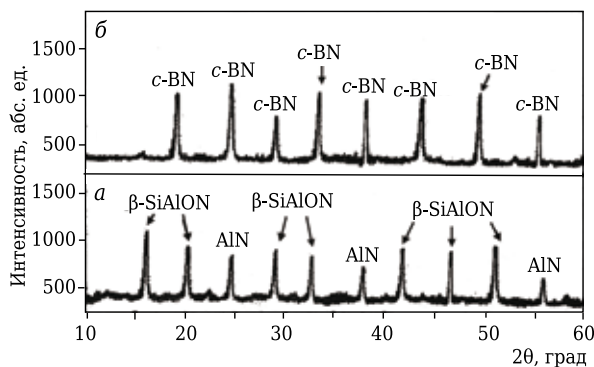


Рис. 1. Фазовый состав порошков β -SiAlON (а) и *c*-BN (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: β -SiAlON — сиалон, AlN — нитрид алюминия, *c*-BN — кубический нитрид бора

фазе. В образце заметна фазовая трансформация, в ходе которой менее плотная кристаллическая структура α -Mo,Zr перестраивается в более плотную кристаллическую структуру β -Mo,Zr в твердой фазе благодаря возрастанию растворения Zr в α -Mo, Zr и Mo до 1400 °С. Одновременно образуется кристаллическая фаза Mo_2Zr

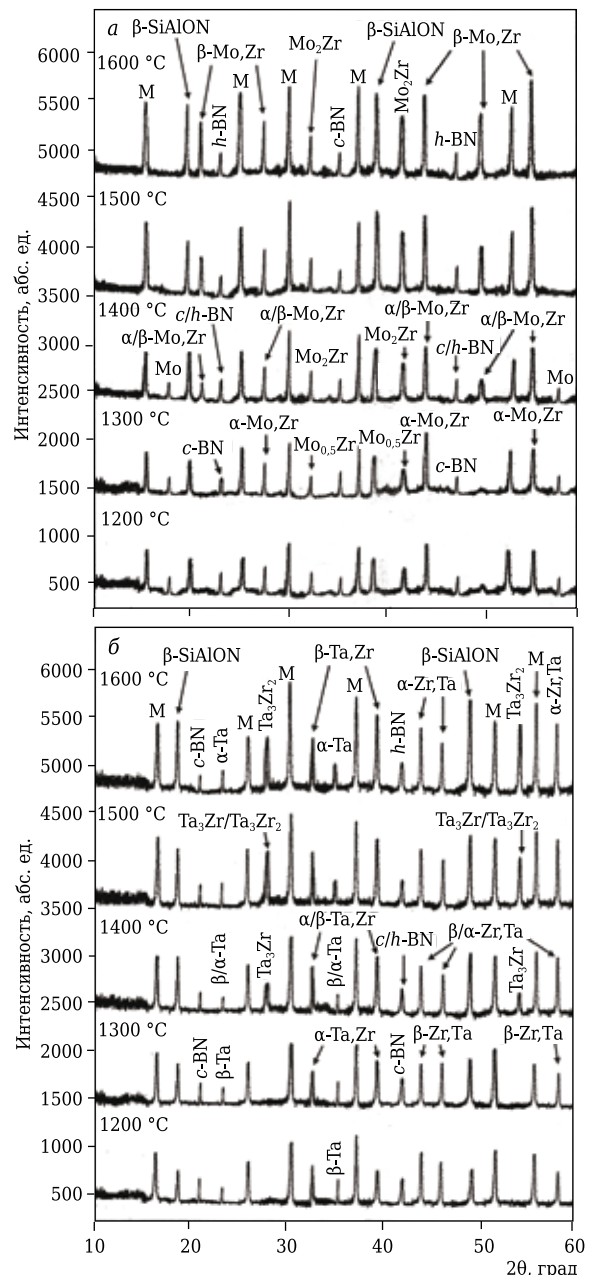


Рис. 2. Фазовый состав образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б), спеченных в интервале 1200–1600 °С: М — муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); *h*-BN — гексагональный нитрид бора; α -Mo,Zr, α -Ta,Zr — твердый раствор гексагонального циркония; β -Mo,Zr, β -Ta,Zr — твердый раствор кубического циркония; α -Zr,Ta — твердый раствор кубического тантала; β -Zr,Ta — твердый раствор тетрагонального тантала; Mo — молибден; α -Ta — кубический тантал; β -Ta — тетрагональный тантал; $\text{Mo}_{0.5}\text{Zr}$ — молибден цирконий; Mo_2Zr — димольбден цирконий; Ta_3Zr_2 — тритантал цирконий

через растворение промежуточной фазы $\text{Mo}_{0,5}\text{Zr}$ и кристаллического Mo в $\alpha\text{-Mo}_2\text{Zr}$ в диапазоне 1200–1300 °С со структурированием Mo_2Zr при 1400 °С. Определенное количество $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ при 1400 °С формируется через твердофазную реакцию $\alpha\text{-Mo}_2\text{Zr}$ и Mo_2Zr в интервале 1200–1400 °С. На это указывает образование дифракционных максимумов $\alpha/\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ малой интенсивности при 2θ , равном 20,7 и 49,5°, а также небольшой их прирост при 2θ , равном 27,5, 44,6 и 54,6° при 1400 °С. Указанные процессы соответствуют температурной области эвтектики в двухфазовой системе равновесия диаграммы Mo-Zr [16]. Более интенсивный прирост кристаллических $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ и Mo_2Zr фаз наблюдается в интервале 1500–1600 °С. Это объясняется возрастающим жидкофазным растворением соответственно Zr и Mo в $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ с активным структурированием кристаллических фаз $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ и Mo_2Zr . Прирост кристаллической фазы $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ объясняется также взаимодействием Mo_2Zr и жидкой фазы.

В образце со смесью Zr и Mo выше 1400 °С отсутствует кристаллическая фаза Mo (см. рис. 2, а). Это указывает на полное превращение Mo в кристаллические фазы $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ и Mo_2Zr в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 2, а). Указанные механизмы формирования кристаллических $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$ и Mo_2Zr фаз соответствуют температурной области эвтектики в интервалах 1543–1603 и 1583–1607 °С в двухфазовой системе равновесия диаграммы Mo-Zr [16].

В образце $\text{M30SiAlON10BN30Zr30Ta}$ наблюдается развитие кристаллических фаз $\alpha\text{-Ta}$, $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\beta\text{-Ta}$, $\alpha\text{-ZrTa}$ и $\beta\text{-Ta}$ в интервале 1200–1600 °С. При 1200 °С развитие менее плотных структур кристаллических фаз $\alpha\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\beta\text{-ZrTa}$ и $\beta\text{-Ta}$ незначительное. Это объясняется ограниченной растворимостью Zr в $\beta\text{-Ta}$, $\beta\text{-Ta}$ в Zr и слабой кристаллизацией $\beta\text{-Ta}$ в твердой фазе. В образце со смесью Zr и Ta заметна фазовая трансформация, при которой менее плотные кристаллические структуры $\alpha\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\beta\text{-ZrTa}$

и $\beta\text{-Ta}$ перестраиваются в более плотные $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\alpha\text{-ZrTa}$ и $\alpha\text{-Ta}$ в твердой фазе благодаря трансформациям в кристаллических структурах Zr и Ta [17] и возрастанию растворения Zr в $\alpha\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\beta\text{-Ta}$ в $\beta\text{-ZrTa}$ до 1400 °С при 60 МПа. В образце наиболее интенсивное развитие фаз $\beta\text{-Ta}$, Zr , $\alpha\text{-ZrTa}$ и $\alpha\text{-Ta}$ заметно в интервале 1500–1600 °С благодаря возрастающему растворению Zr в $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$ и $\alpha\text{-Ta}$ в $\alpha\text{-ZrTa}$ соответственно. Также активно кристаллизуются фазы Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 в диапазоне 1400–1600 °С. Взаимодействие кристаллических фаз Ta_3Zr , Ta_3Zr_2 и жидкой фазы способствует активному развитию кристаллических фаз $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$ и $\alpha\text{-ZrTa}$. При этом Ta_3Zr формируется при 1400 °С и развивается до 1500 °С, а Ta_3Zr_2 образуется при 1500 °С и развивается до 1600 °С. Кристаллическая фаза Ta_3Zr образуется через жидкофазное растворение Zr и $\beta/\alpha\text{-Ta}$ соответственно в $\alpha/\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$ и $\beta/\alpha\text{-ZrTa}$, а Ta_3Zr_2 формируется через жидкофазное растворение Ta_3Zr в $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$, $\alpha\text{-ZrTa}$ с рекристаллизацией Ta_3Zr_2 . Это соответствует температурной области эвтектики в двухфазовой системе равновесия диаграммы Ta-Zr [17]. При этом заметно схожее развитие дифракционных максимумов кристаллических Mo , Mo_2Zr и $\alpha\text{-Ta}$, Ta_3Zr , Ta_3Zr_2 в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено примерно равным структурированием данных компонентов благодаря плотным структурам Mo , $\alpha\text{-Ta}$ и интерметаллических соедине-

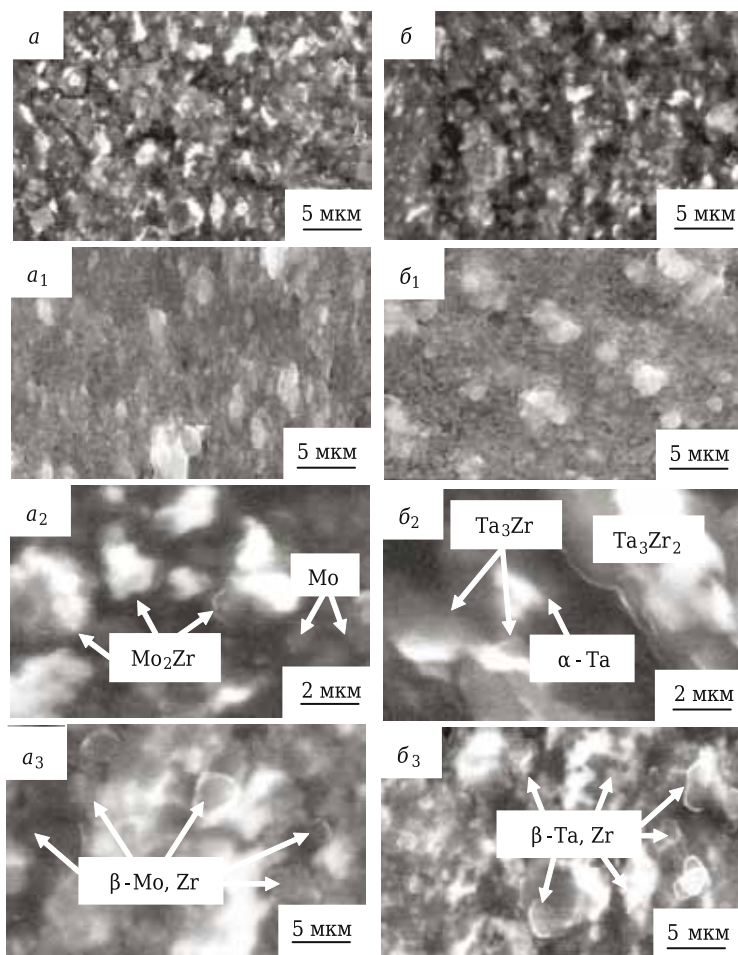


Рис. 3. Микроструктура образцов $\text{M30SiAlON10BN30Zr30Mo}$ (а — общий вид; а₁ — керамическая фаза; а₂ — металлическая фаза с содержанием кристаллического Mo и интерметаллического соединения Mo_2Zr ; а₃ — твердый раствор $\beta\text{-Mo}_2\text{Zr}$) и $\text{M30SiAlON10BN30Zr30Ta}$ (б — общий вид; б₁ — керамическая фаза; б₂ — металлическая фаза с содержанием кристаллического $\alpha\text{-Ta}$ и интерметаллических соединений Ta_3Zr , Ta_3Zr_2 ; б₃ — твердый раствор $\beta\text{-Ta}_2\text{Zr}$), спеченных при 1500 °С

ний. Одновременно не наблюдаются взаимодействия муллита, β -SiAlON и c -BN, со смесями Zr и Mo, Zr и Ta, интерметаллическими соединениями, так как отсутствуют продукты распада муллита, сиалона и продукты окисления c -BN, смесей порошков металлов и интерметаллических соединений в интервале 1200–1600 °C.

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 3. Микроструктура образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo (см. рис. 3, а) более равномерно и плотно спекшаяся с незначительным содержанием слабоспекшихся участков и пор небольших размеров по сравнению с микроструктурой образца M30SiAlON10BN30Zr30Ta (см. рис. 3, б). Это объясняется разным влиянием диффузионных процессов в металлических фазах смесей порошков металлов Mo и Zr, Zr и Ta на спекание основных компонентов. В то же время в образцах наблюдаются равномерно и плотно спекшиеся микроструктуры керамической фазы с почти полным отсутствием пор, содержащие различное количество агломерированных частиц (см. рис. 3, а₁, б₁). Это обусловлено равномерным спеканием составов через вязкое течение сиалона и наиболее полным твердофазным спеканием частиц c -BN и h -BN. Микроструктура металлических фаз Mo и Mo₂Zr состоит из частиц кристаллического Mo округлой формы размером около 1 мкм и кристаллических формирований Mo₂Zr в виде мягких агломератов размерами от 2 до 3,5 мкм (см. рис. 3, а₂). Это объясняется растворением твердого раствора Mo в β -Mo₂Zr и развитым структурированием Mo₂Zr через жидкую фазу в интервале 1500–1600 °C (см. рис. 2, а).

Микроструктура металлических фаз α -Ta, Ta₃Zr представлена слабо спеченными, неравномерно уплотненными кристаллическими формированиями α -Ta, Ta₃Zr размерами 2–3 мкм по сравнению с монолитной кристаллической структурой Ta₃Zr₂ размером около 8 мкм, состоящей в основном из плотно «сплавленных» кристаллических формирований Ta₃Zr и менее плотно спекшихся частиц α -Ta (см. рис. 3, б₂). Такая структура Ta₃Zr₂ объясняется соответствующим образованием кристаллической фазы Ta₃Zr₂ (см. рис. 2, б). В целом структурные различия кристаллических формирований α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ обусловлены особенностями образования данных кристаллических фаз в ходе различных диффузионных процессов в спекаемом составе (см. рис. 2, б). Наблюдаются значительные поры между кристаллическими формированиями α -Ta и Ta₃Zr₂, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂). Это является результатом различных диффузионных процессов. Исходя из этого кристаллическая структура Ta₃Zr₂ более твердая по сравнению с кристаллическими структурами α -Ta и Ta₃Zr. Также формируются разные микроструктуры β -Mo₂Zr и β -Ta₂Zr фаз (см.

рис. 3, а₃, б₃). Микроструктура фазы β -Mo₂Zr более равномерно и плотно спекшаяся с частицами β -Mo₂Zr округлой формы (см. рис. 3, а₃), в отличие от кристаллических формирований β -Ta₂Zr в виде различно агломерированных частиц разной формы (см. рис. 3, б₃).

Размер зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °C, $\rho_{\text{отн}}$, Δl в диапазоне 1200–1600 °C, микроструктуры границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °C, а также физико-механических свойства в интервале 1200–1600 °C и фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов показаны на рис. 4–8.

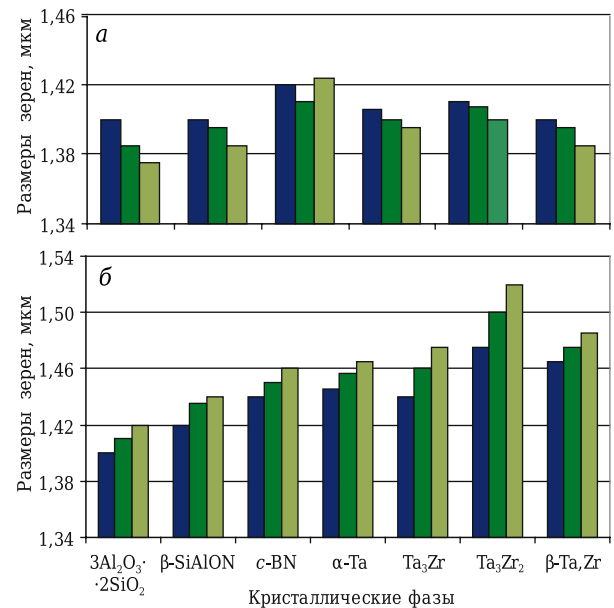


Рис. 4. Размеры зерен кристаллических фаз образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б) в интервале 1400–1600 °C: ■ — 1400 °C; ■ — 1500 °C; ■ — 1600 °C

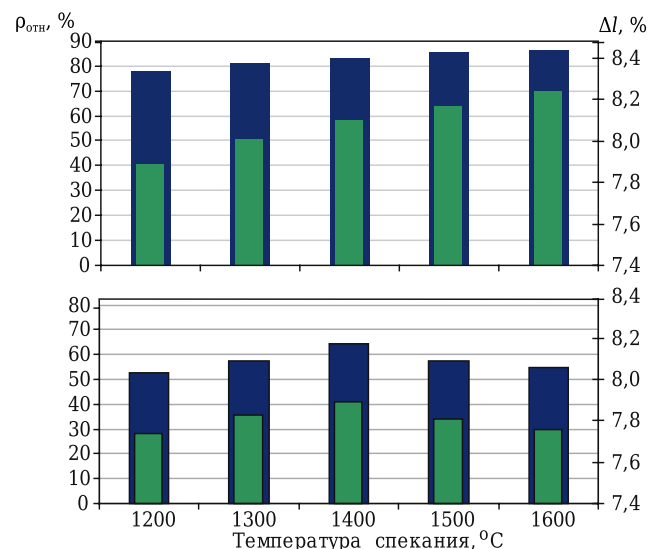


Рис. 5. Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (■) и Δl (■) образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б) в интервале 1200–1600 °C

Состав M30SiAlON10BN30Zr30Mo спекается равномерно в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено интенсивным развитием кристаллических фаз β -Mo, Zr и Mo_2Zr через жидкую фазу (см. рис. 2, а), формированием в целом равномерной и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, а), плотной микроструктуры керамической фазы с меньшим содержанием агломерированных частиц (см. рис. 3, а₁), образованием слабо сплавленных и уплотненных кристаллических формирований Mo_2Zr в виде мягких агломератов (см. рис. 3, а₂) и развитием полидисперсного со-

става зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4).

Одновременно на развитие такого спекания влияет колебание размеров зерен c -BN (см. рис. 4), связанное с образованием h -BN при 1400 °С (см. рис. 2, а). Уменьшение размеров зерен муллита и β -SiAlON (см. рис. 4) незначительно влияет на интенсивность спекания данного состава. Это объясняется активным ростом зерен c -BN и в определенной степени большими размерами зерен Mo_2Zr (см. рис. 4), замедляющими диффузию на границах спекаемых зерен муллита, β -SiAlON и c -BN/ h -BN, муллита, β -SiAlON и Mo_2Zr , а также спекание на границах зерен c -BN/ h -BN и Mo_2Zr . Это коррелирует с результатами анализа микроструктуры границ областей кристаллических фаз (см. рис. 6, а–а₃).

Состав M30SiAlON10BN30Zr30Ta спекается неоднородно в интервале 1200–1600 °С. Рост спекания состава наблюдается до 1400 °С и снижается в диапазоне 1400–1600 °С. Увеличение спекания до 1400 °С обусловлено твердофазным взаиморастворением Zr в β -Ta, β -Ta в Zr в интервале 1200–1300 °С с инициацией твердофазного взаиморастворения Zr в α -Ta, α -Ta в Zr, а также растворением Zr и β/α -Ta, в твердых растворах α -Ta, Zr и β/α -Zr, Ta при 1400 °С и развитием кристаллического c -BN (см. рис. 2, б). Однако увеличение спекания данного состава до 1400 °С намного меньше по сравнению с увеличением спекания состава M30SiAlON10BN30Zr30Mo. Это связано с неравномерно спекшейся в целом микроструктурой, содержащей больше пор (см. рис. 3, б), и менее плотной микроструктурой керамической фазы с большим количеством агломерированных частиц (см. рис. 3, б₁). Снижение спекания в интервале 1400–1600 °С обусловлено более активным фазовым переходом c -BN в h -BN (см. рис. 2, б), образованием различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 через частичную рекристаллизацию α -Ta, Ta_3Zr и полную рекристаллизацию Ta_3Zr_2 в жидкой фазе, состоящих из плотно сплавленных агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, б₂), формированием разноспекшихся и агломерированных частиц β -Ta, Zr разной формы (см. рис. 3, б₃), плавным ростом зерен α -Ta, более активным ростом зерен β -Ta, Zr, особенно интенсивным ростом зерен Ta_3Zr , Ta_3Zr_2 с развитием монодисперсного состава кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4). В результате уменьшается влия-

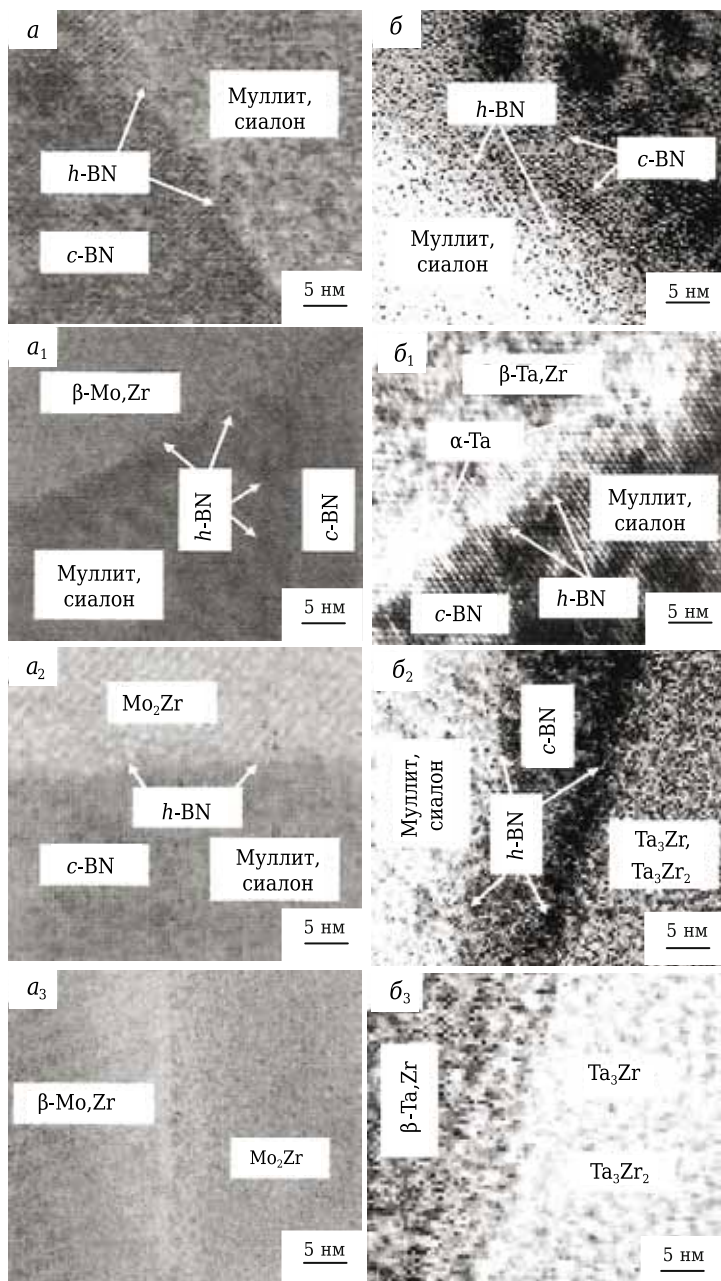


Рис. 6. Микроструктура границ областей муллита, β -SiAlON, c -BN, h -BN, β -Mo, Zr, Mo_2Zr , β -Ta, Zr, Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а–а₃) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б–б₃), спекенных при 1500 °С

ние образующихся кристаллических фаз α -Ta, Zr и β/α -Zr, Ta на стимулирование спекания данного состава.

Изменение физико-механических свойств образцов соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °C. Рост упругих свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo равномерный и интенсивный, что коррелирует с увеличением K_{Ic} и HV образца в диапазоне 1200–1600 °C. При этом различается прирост K_{Ic} и HV образца в данном температурном интервале. Это связано с образованием неравномерно и не полностью уплотненных кристаллических формирований Mo_2Zr в виде мягких агломератов небольших размеров в металлической фазе (см. рис. 3, a_2), значительным приростом размеров зерен c-BN и большими размерами зерен Mo_2Zr (см. рис. 4). В результате в определенной степени снижается укрепление на границах контактов зерен c-BN/h-BN и Mo_2Zr с развитием на данных участках хрупких и снижением упругих свойств. Это уменьшает сопротивление образца действию внешней нагрузки. Такой образец характеризуется меньшей трещиностойкостью при 1500 °C (см. рис. 8, a , a_1). В целом коррелирующие результаты данных свойств объясняются наличием частиц β -Mo, Zr округлой формы (см. рис. 3, a_3), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), наличием тонкого промежуточного слоя h-BN на пограничных участках областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, a – a_3),

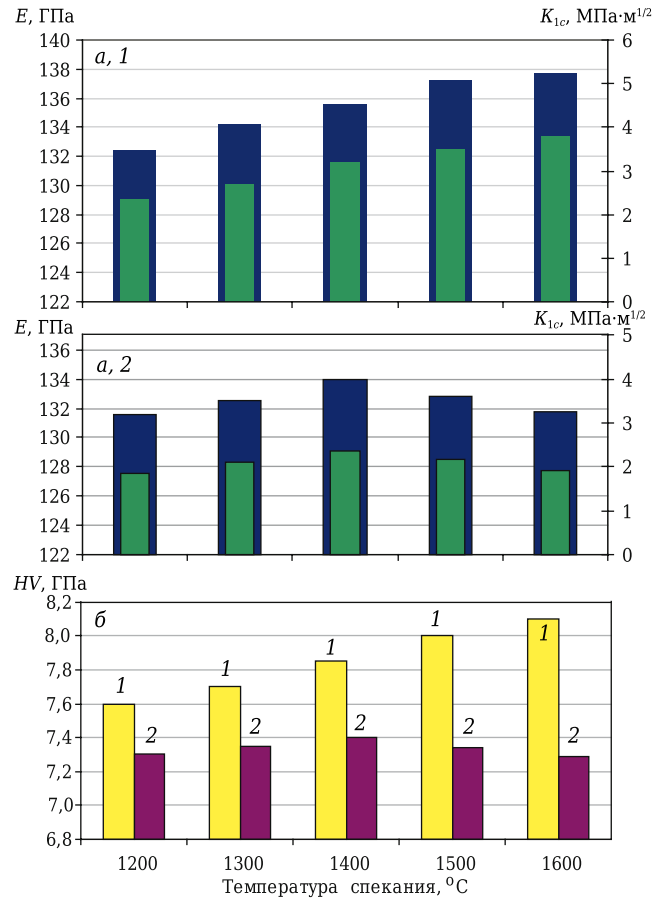


Рис. 7. Изменение E и K_{Ic} (a , ■ и ■ соответственно), а также HV ($б$) образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (1) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (2) в интервале 1200–1600 °C

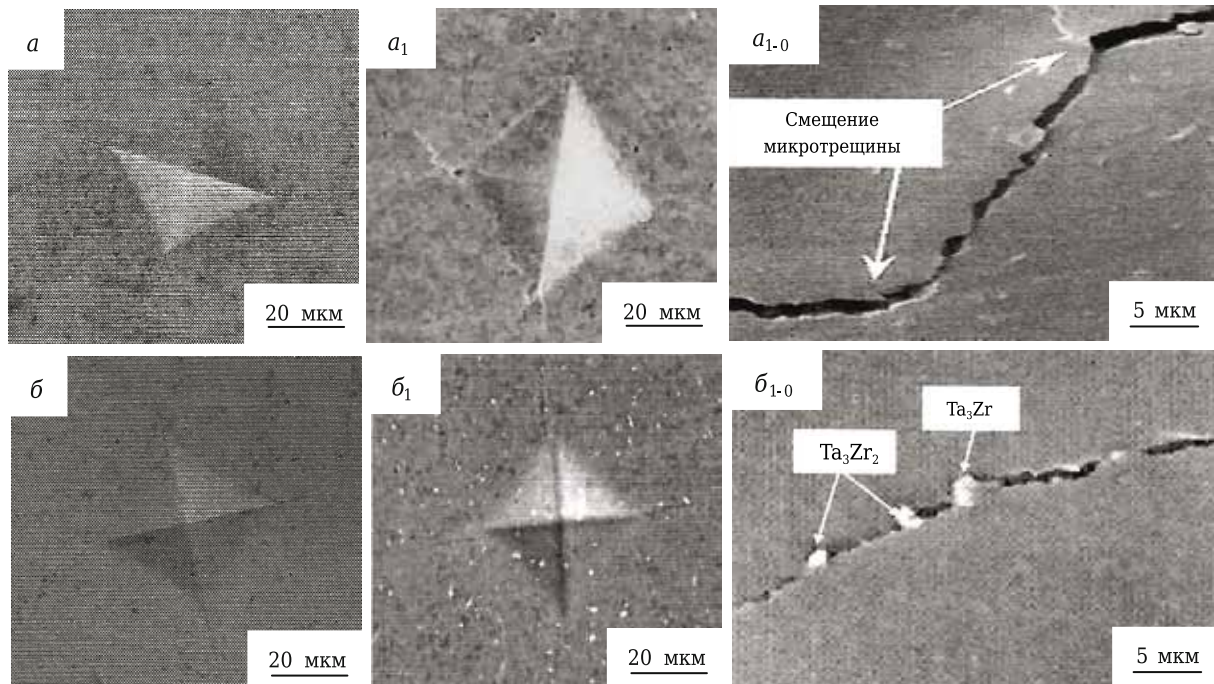


Рис. 8. Фото отпечатков вдавливания при измерении HV спеченных образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (a — при 1300 °C; a_1 — при 1500 °C) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta ($б$ — при 1300 °C; $б_1$ — при 1500 °C) с указанием траекторий распространения микротрещин (a_{1-0}) и ($б_{1-0}$) при 1500 °C соответственно

укрепляющих структуру образца. Как результат, полностью компенсируются вышеуказанные побочные эффекты, ограниченно и прерывисто распространяются микротрещины в нескольких направлениях вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 8, a_1) по извилистой траектории (рис. 8, a_{1-0}) с замедлением и приостановлением продвижения микротрещин по границам зерен кристаллических фаз. В целом это связано со взаимодействием распространяющихся микротрещин и указанных форм, размеров частиц и/или локальных областей напряжений вокруг данных частиц, в результате равномерно рассеиваются напряжения впереди распространяющихся микротрещин благодаря развитым упругим свойствам на границах контактов частиц, обусловленным укрепляющим эффектом на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, $a-a_3$), полидисперсным составом зерен (см. рис. 4), соответственно придающим жесткость на границах областей кристаллических фаз и структуры, повышающих сопротивление образца действию внешней нагрузки.

Образец M30SiAlON10BN30Zr30Ta показывает неоднородное развитие физико-механических свойств, в частности плавный рост до 1400 °C и активное снижение в интервале 1400–1600 °C. Плавный рост физико-механических свойств связан с формированием фаз α -Ta,Zr, β -Zr,Ta, укрепляющим эффектом на структуру образца в ходе фазового перехода менее плотных структур данных твердых растворов в более плотные структуры β -Ta,Zr α -Zr,Ta, кристаллического c-BN в твердой фазе (см. рис. 2, б) и относительно полидисперсного состава зерен кристаллических фаз при 1400 °C (см. рис. 4) на структуру образца. Наблюдается некоторое охрупчивание структуры образца на фото отпечатка вдавливания с указанием прямолинейной траектории распространения микротрещин при 1300 °C (см. рис. 8, б). Причиной этому является образование менее плотных кристаллических фаз α -Ta,Zr, β -Zr,Ta (см. рис. 2, б). Однако активное уменьше-

ние физико-механических свойств объясняется охрупчивающим эффектом образовавшихся различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, состоящих из плотно «сплавленных» агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, б₂), существенным ростом зерен кристаллических фаз и практически монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), широкими пограничными слоями h-BN и α -Ta на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₂). Как результат, значительно снижается укрепление на границах областей указанных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₃). Это увеличивает хрупкость, уменьшает упругие свойства и сопротивление образца действию внешней нагрузки. Такой образец характеризуется меньшей трещиностойкостью с прямолинейной траекторией распространения микротрещины при 1500 °C (см. рис. 8, б₁), на пути продвижения которой располагаются частицы Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 8, б₁₋₀). При этом микротрещина в основном продвигается по поверхности частиц Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, а не вглубь данных частиц, с незначительным их растрескиванием. Это связано с образованием на поверхности Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ частиц хрупких пограничных слоев h-BN и α -Ta по сравнению с более плотными, твердыми кристаллическими структурами Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂). Данные результаты соответствуют процессам формирования кристаллических структур Ta₃Zr, Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂) и микроструктурам пограничных областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₃). Исходя из вышесказанного, распространяющиеся микротрещины наименее активно взаимодействуют с частицами кристаллических фаз монодисперсного состава зерен, а значит, неравномерно и не полностью рассеиваются напряжения впереди продвигающихся микротрещин, активно распространяясь по границам зерен кристаллических фаз.

Результаты линейной корреляции E и K_{1c} спеченных образцов показаны на рис. 9. При сравнении показателей величины R^2 образцов заметно незначительное различие данной величины ($\sim 0,01$), которая больше в образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo. Одновременно отклонение линейных прямых относительно значений E и K_{1c} данных образцов практически идентичное в диапазоне 1200–1600 °C. Расположение линейных прямых образцов относительно друг друга примерно схоже в интервале 1200–1600 °C.

Корреляция значений свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo относительно линейной прямой немного меньше при 1300, 1500 и 1600 °C по сравнению с более точной корреляцией значений свойств относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C. Данный результат при 1300 °C объясняется слабо укрепленной

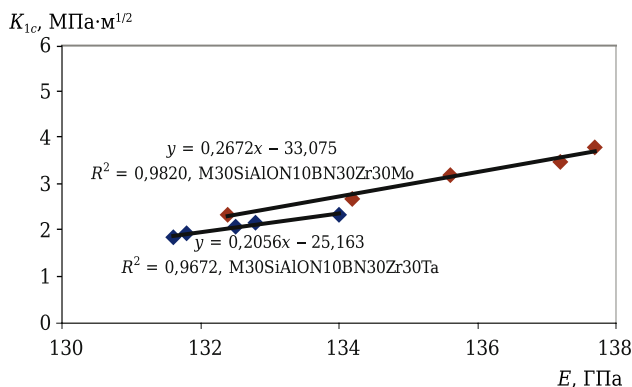


Рис. 9. Линейная корреляция E и K_{1c} образцов в интервале 1200–1600 °C

структурой образца из-за менее плотной кристаллической фазы α -Mo₂Zr и мало развитой фазы c-BN (см. рис. 2, а), а при 1500 и 1600 °C — неравномерно и не полностью уплотненной микроструктурой, вызванной образованием слабо «сплавленных» и уплотненных кристаллических формирований Mo₂Zr небольших размеров в виде мягких агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, а₂), активизацией роста зерен c-BN и большими размерами зерен Mo₂Zr (см. рис. 4), развитием небольшой хрупкости на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз благодаря тонкому промежуточному слою h-BN на пограничных областях кристаллических фаз (см. рис. 6, а–а₃). При этом меньшая корреляция значений свойств образца относительно прямой существенно не влияет на показатель величины R^2 , а значит, на упругие свойства и ударную вязкость (см. рис. 7). Это обусловлено формированием частиц β -Mo₂Zr округлой формы (см. рис. 3, а₃), полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 4) и извилистой траекторией распространения небольшого количества микротрещин (см. рис. 8, а₁, а₁₋₀), что в целом компенсирует вышеуказанные побочные процессы и укрепляет структуру образца. Более точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C связана с меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данного состава.

Одновременно наблюдается нарушение корреляции значений свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Ta относительно линейной прямой при 1300, 1500 и 1600 °C по сравнению с более точной корреляцией значений свойств относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C. Менее точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1300 °C связана с его слабо укрепленной структурой из-за менее плотных кристаллических фаз α -Ta₂Zr, β -Zr₂Ta и мало развитой фазы c-BN (см. рис. 2, б). Однако меньшая корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1500 и 1600 °C обусловлена неоднородной, агломерированной и пористой микроструктурой, вызванной образованием различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, состоящих из плотно «сплавленных» агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, б₂), формированием монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), развитием значительной хрупкости на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз, вызванной широкими пограничными слоями h-BN и α -Ta (см. рис. 6, б–б₂), прямолинейной траекторией распространения большого количества микротрещин (см. рис. 8, б₁, б₁₋₀). Указанные причины и связанная с ними менее точная корреляция значений свойств об-

разца относительно линейной прямой уменьшают показатель величины R^2 . Это указывает на снижение упругих и увеличение хрупких свойств образца (см. рис. 7). В то же время более точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C соответственно связана с меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков Zr и Mo, Zr и Ta в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{\text{отн}}$, Δl , физико-механические свойства и линейную корреляцию E и K_{1c} вязкости муллита- β -SiAlON-c-BN образцов. Синтезированные порошки β -SiAlON и c-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и c-BN соответственно.

В спеченных образцах наблюдается интенсивная муллитизация, активный прирост β -SiAlON и менее интенсивное развитие c-BN в интервале 1200–1600 °C. В образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo заметно активное развитие кристаллических фаз β -Mo, Zr, Mo и Mo₂Zr, а в образце M30SiAlON10BN30Zr30Ta замечен интенсивный прирост кристаллических фаз β -Ta₂Zr, α -Zr₂Ta, α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ с ростом температуры. Смесь Zr и Mo стимулирует формирование более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, частиц металлического Mo, β -Mo₂Zr округлой формы, слабо сплавленных кристаллических формирований Mo₂Zr и более укрепленных границ областей керамической-металлической, металлических фаз, а также способствует снижению размеров зерен муллита, β -SiAlON, c-BN, кристаллических фаз Mo, Mo₂Zr и β -Mo₂Zr в диапазоне 1400–1600 °C. Как результат, состав M30SiAlON10BN30Zr30Mo спекается более равномерно. Данный образец показывает большие значения физико-механических свойств, большую трещиностойкость с незначительным количеством микротрещин, а также большую линейную корреляцию E и K_{1c} в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃-cBN composites prepared spark-plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
2. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.
3. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark

plasma sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiCN}$ nanocomposites / D. Chakravarty, G. Sundararajan // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

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

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

5. **Hmelov, A. V.** Producing and properties of mullite-sialon-ZrB₂ materials obtained using a spark-plasma technique / A. V. Hmelov // Refrac. Indust. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 633–641.

Хмелёв, А. В. Получение муллит-сиалон-ZrB₂ материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2018. — № 12. — С. 22–30.

6. **Guo, S.** High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low temperature hot pressing / S. Guo, Y. Kagawa // Sci. Techn. Adv. Mat. — 2012. — Vol. 13, № 4. — P. 1–6.

7. **Hmelov, A. V.** Sintering a mixture of powders in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-}\beta\text{-SiAlON-TiC-Dy}_2\text{O}_3$ system by the spark-plasma method with high compaction loading / A. V. Hmelov // Refrac. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 284–290.

Хмелёв, А. В. Спекание смеси порошков в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-}\beta\text{-SiAlON-TiC-Dy}_2\text{O}_3$ плазменно-искровым методом при высокой нагрузке прессования / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 28–34.

8. **Hmelov, A. V.** Mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂ materials produced by spark-plasma sintering and their properties / A. V. Hmelov // Refrac. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 86–91.

Хмелёв, А. В. Плазменно-искровое спекание смесей оксидного и безоксидного порошков с получением и изучением свойств муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂ материалов / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 23–29.

9. **Hmelov, A. V.** Strengthening oxide-oxide-free materials by incorporation of TiC-ZrC solid solutions into their structure during spark plasma sintering of initial

powder mixtures under high compression load / A. V. Hmelov // Refrac. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 486–494.

Хмелёв, А. В. Укрепление оксидно-безоксидных материалов внедрением в их структуру твердых растворов TiC-ZrC в ходе плазменно-искрового спекания исходных смесей порошков при высокой нагрузке прессования / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2019. — № 10. — С. 18–26.

10. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC-Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // Key Eng. Mat. — 2014. — Vol. 591, № 1. — P. 75–78.

11. **Verma V.** Processing of TiCN-WC-Ni/Co cermets via conventional and spark plasma sintering technique / V. Verma, M. Kumar // Trans. Ind. Inst. Met. — 2017. — Vol. 70, № 3. — P. 843–853.

12. **Yang, T.** Effect of (Ni, Mo) and (W, Ti)C on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials / T. Yang, C. Huang, H. Liu, B. Zou // Mat. Sci. For. — 2012. — Vol. 723, № 4. — P. 233–237.

13. **Zhang, G.** Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets / G. Zhang, W. Xiong, Q. Yang, Z. Yao // Int. J. Refrac. metals and hard materials. — 2014. — Vol. 43. — P. 77–82.

14. **Vedant, R.** Development of ZrB₂-B₄C-Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.

15. **Purwar, A.** Development of ZrB₂-SiC-Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / A. Purwar, R. Mukherjee, K. Ravikumar, S. Ariharan // J. Ceram. Soc. Jap. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.

16. **Zinkevich, M.** Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system / M. Zinkevich, N. Mattern // J. Phase Equilib. — 2002. — Vol. 23, № 2. — P. 156–162.

17. **Guillermiet, A. F.** Phase diagram and thermochemical properties of the Ta-Zr system. An assessment based on Gibbs energy modelling / A. F. Guillermiet // J. All. Comp. — 1995. — Vol. 226, № 1/2. — P. 174–184. ■

Получено 16.04.20
© А. В. Хмелёв, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HEAT TREATMENT
г. Кельце, Польша

NEW DATE
14-16
October
2020

Р. Датта, Д. Пал Чоудхури, С. Мухопадхай (✉)

Университет Калькутты, кафедра химических технологий,
отделение керамики, г. Калькутта, Индия

УДК

УЛУЧШЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СМЕСИ, ОБОГАЩЕННОЙ ГЛИНОЗЕМОМ, С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ

Цель настоящей работы — изучение повышенной диспергируемости природного графита в водной среде после модифицирования его поверхности. В процессе проводимой работы наблюдалось улучшение параметров текучести водных суспензий, содержащих поверхностно-модифицированный графит, без предварительной ультразвуковой обработки. Исследовано влияние тонких Al_2O_3 -покрытий на свойства частиц чешуйчатого графита.

Ключевые слова: реологические характеристики, поверхностно-модифицированный графит, бетонные огнеупорные изделия, высокоглиноземистый цемент (ВГЦ).

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних нескольких десятилетий все большее значение приобретают неформованные огнеупорные материалы, используемые для получения литых бетонных изделий. К числу таких материалов относятся огнеупорные смеси на основе глинозема и графита; чешуйчатый графит среди других видов графита является наиболее предпочтительным для этого типа смесей. Однако широкое использование таких огнеупорных смесей для производства бетонных изделий до сих пор сдерживается низкой смачиваемостью графита и его склонностью к окислению при повышенных температурах.

Делались попытки [1–6] повысить текучесть формовочной смеси и ее стойкость к окислению путем модифицирования поверхности частиц графита разными способами. Оптимальная текучесть тонкодисперсных составляющих огнеупорной матрицы играет важнейшую роль в правильном формировании и гомогенности бетонной смеси при изготовлении огнеупорных изделий. Для получения требуемых реологических характеристик бетонов в огнеупорные смеси вводятся различные добавки и дефлокулянты [7]. Высокоглиноземистый цемент (ВГЦ)

в настоящее время используется в качестве эффективного огнеупорного связующего и является одним из ключевых компонентов бетонных огнеупорных смесей. В свою очередь, реологические свойства обогащенной глиноземом бетонной смеси на основе графита и ВГЦ зависят от соотношения и характеристик этих двух компонентов. В этой связи важным является их взаимодействие в водной суспензии в присутствии других высокодисперсных компонентов. В настоящей статье рассматриваются особенности реологических характеристик графита с модифицированной поверхностью. Проведен сравнительный анализ показателей текучести высокоглиноземистых смесей на основе природного и модифицированного графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы на поверхность образцов природного чешуйчатого графита золь-гель методом было нанесено тонкое наноструктурное покрытие $\gamma-Al_2O_3$, легированного кальцием. Подробное описание метода модифицирования поверхности графита приведено в статьях [8–14]. Структуру покрытия исследовали совмещенным методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе JEOL JSM 5200. Для исследования влияния модифицирующего покрытия на реологические свойства водной суспензии с содержанием 30 мас. % графита использовали анализатор DSR Brookefield RHEO 2000 (версия 2.8). Реологические характери-



С. Мухопадхай
E-mail: msunanda_cct@yahoo.co.in

ки суспензий исследовали с использованием цилиндрической чаши объемом 94,5 см³. Были получены зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига.

Для исследований использовали глинозем-содержащие смеси с добавками модифицированного и немодифицированного графита (см. таблицу). Такие смеси представляют собой высокоглиноземистые низкоцементные массы, включающие 72 мас. % наполнителя и 28 мас. % порошковой матрицы. Размер частиц смеси не более 75 мкм. Микронные порошки глинозема составляли основную часть порошковой матрицы (38 мас. %) и включали реактивный (99,3 %) и белый табулярный глинозем (99,4 %) в соотношении 7:3. В состав смеси входили также микрокремнезем (98 %), ВГЦ (74,2 %) и высокоглиноземистая шпинель (90,02 %). Предварительно использование алюмомагнезиальной шпинели при повышенной температуре способствует образованию в изделиях гексаалюмината кальция за счет образования дополнительных соединений с корундовыми фазами. Полученные таким образом фазы обеспечивают прочную связь между наполнителем и матрицей (связующим компонентом) [15]. Смеси, содержащие 20 % модифицированного и немодифицированного графита, были обозначены как Mat⁺ и Mat⁻ соответственно (см. таблицу). Остальные параметры этих двух смесей были одинаковыми. Текучесть суспензий Mat⁺ и Mat⁻, содержащих 30 мас. % твердого компонента, исследовали без предварительной ультразвуковой обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа образцов графита с покрытием, полученные с использованием ЭДС и СЭМ, показали наряду с углеродом присутствие в них Al, Ca и O (рис. 1). Тонкая пленка γ -Al₂O₃, легированного кальцием, не позволила

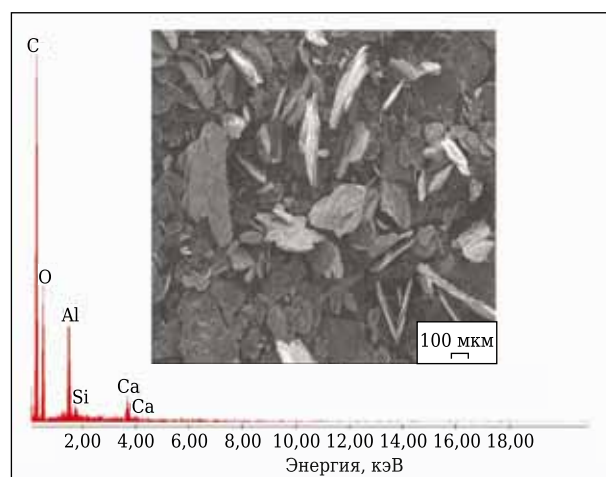


Рис. 1. Микрофотография и ЭДС-спектр образца модифицированного графита

выявить примеси кремнезема в графите. Ранее было показано [16], что такое покрытие способствует повышению стойкости частиц графита к окислению и придает им гидрофильные свойства за счет формирования кислотных групп γ -Al₂O₃. Наличие гидрофильных свойств может быть объяснено также существованием на поверхности модифицированного графита функциональных групп -COOH и -OH [4, 6, 8–14], в результате чего графит с модифицированной поверхностью намного лучше диспергируется в водной среде и водопотребление бетонных смесей при этом уменьшается.

Результаты исследования реологических характеристик водных суспензий природного и модифицированного графита показаны на рис. 2. Установлено, что при содержании 35 % графита наблюдается существенное повышение вязкости суспензии (см. рис. 2, а), что может быть объяснено высокими значениями ван-дерваальсовых сил притяжения между частицами и постоянной Гамакера [17, 18]. Вследствие этого происходят агрегация частиц графита в суспензии и их неомогенное распределение в

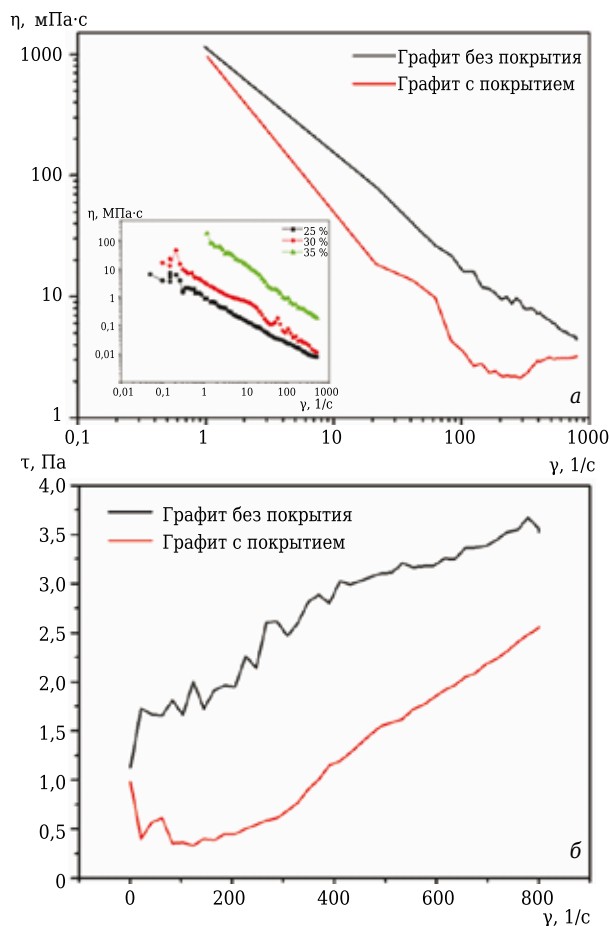


Рис. 2. Зависимости вязкости η (а) и напряжения сдвига τ (б) от скорости сдвига γ водных суспензий, содержащих 30 мас. % модифицированного и немодифицированного графита, а также зависимости $\eta(\gamma)$ водных суспензий с 25, 30 и 35 % немодифицированного графита

воде. В отличие от природного графита модифицированные образцы имеют гидрофильные группы, препятствующие агрегации частиц, что приводит к гомогенному распределению частиц по всему объему воды. Присутствие гидрофильных групп на поверхности частиц модифицированных графитов обуславливает возникновение поверхностного потенциала, который является причиной электростатического отталкивания между частицами в воде. Эти факторы приводят к снижению вязкости и сдвиговых напряжений в суспензиях с поверхностно-модифицированным графитом (см. рис. 2, б) [19].

Группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, располагающиеся на поверхности модифицированных графитов, в присутствии ВГЦ играют роль замедлителей схватывания. Кроме того, гидроксильные группы при слабощелочном pH суспензии способствуют хорошей диспергируемости частиц глинозема [20, 21]. Ионы кальция, находящиеся в составе тонкого покрытия на поверхности частиц графита, снижают также срок схватывания ВГЦ в образце Mat^+ . Частицы кремнезема, присутствующие в образце Mat^+ , связываясь с ионами кальция и проникают внутрь частиц модифицированного чешуйчатого графита, обладающих высокой удельной поверхностью ($7,9 \text{ м}^2/\text{г}$).

Все эти процессы препятствуют гелеобразованию ВГЦ по механизму растворение – осаждение. Таким образом, схватывание графитсодержащего цементного раствора замедляется наряду с ростом его текучести (рис. 3). С другой стороны, присутствующий в образце Mat^- немодифицированный графит с удельной поверхностью частиц $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$, не содержащий функциональных групп и ионов кальция, не влияет на срок схватывания. Таким образом, текучесть и гомогенность смеси Mat^- ниже, чем у смеси Mat^+ . При этом, однако, улучшение реологических характеристик образцов Mat^+ в сравнении с образцами Mat^- было менее существенно, чем у тех же образцов после предварительной обработки их ультразвуком [19].

Судя по таблице, основным компонентом смесей Mat^+ и Mat^- являются частицы Al_2O_3 микронного диапазона. При добавлении воды эти частицы создают в суспензии большое количество ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [22]. Реологические характеристики смесей зависят от матриц [23], имеющих в составе Al_2O_3 , из-за чего демонстрируют схожие характеристики (см. зависимость

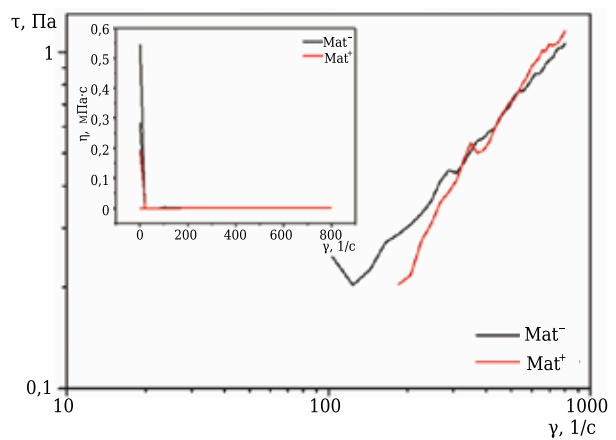


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для смесей Mat^+ и Mat^- без обработки ультразвуком, а также зависимости $\eta(\dot{\gamma})$

$\eta(\dot{\gamma})$ на рис. 3). В данном случае графит с покрытием, содержащим $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет некоторое преимущество в свойствах. Требуемый уровень pH смеси Mat^+ обеспечивается дополнительными группами $-\text{COOH}$, которые способствуют локализации ионов H^+ после диссоциации в воде. Избыток ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ способствует формированию $\text{Al}(\text{OH})_3$ благодаря кислотности поверхности обработанного графита [24]. Следовательно, суспензия на основе смеси Mat^+ содержит большее количество $\text{Al}(\text{OH})_3$, чем суспензия на основе смеси Mat^- ; $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет лучшую растворимость по сравнению с фазами C_2AN_{10} , C_2AN_8 и C_3AN_6 , образовавшимися в результате гидратации ВГЦ в смесях [25]. Кроме того, это повышает текучесть смеси Mat^+ благодаря ограничению выделения малорастворимых фаз CАН. Таким образом, модифицирование поверхности графита способствует улучшению реологических характеристик высокоглиноземистых смесей даже без предварительной ультразвуковой обработки (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность улучшения реологических характеристик высокоглиноземистой смеси путем модифицирования поверхности частиц графита тонкой пленкой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного кальцием. Модифицирование графита позволяет снизить водопотребность высокоглиноземистых бетонов и улучшить эксплуатационные характеристики изделий из глиноземно-углеродистых смесей.

Состав глиноземно-углеродистых смесей, мас. %

Образец	Глинозем		ВГЦ	Глиноземистая шпинель	Микрокремнезем	Графит	
	реактивный	белый табулярный				немодифицированный	модифицированный
Mat^+	26,6	11,4	15,0	25,0	2,0	0	20,0
Mat^-	26,6	11,4	15,0	25,0	2,0	20,0	0

Библиографический список

1. **Kawabata, K.** Properties of Al_2O_3 -C castable refractories with graphite powder coated with Al_2O_3 / K. Kawabata, H. Yoshimatsu, E. Fujii [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2001. — Vol. 109. — P. 270–273.
2. **Zhang, S.** Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sol-gel coatings / S. Zhang, W. E. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 8. — P. 1215–1221. doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00284-4.
3. **Saberi, A.** Development of MgAl_2O_4 spinel coating on graphite surface to improve its water-wettability and oxidation resistance / A. Saberi, F. G. Fard, H. Sarpoolaky [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 1. — P. 457–461. doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.007.
4. **Mukhopadhyay, Sunanda.** Spinel — coated graphite for carbon containing refractory castables / Sunanda Mukhopadhyay, Sarbasree Dutta, Sheikh A. Ansar [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 8. — P. 1895–1900. doi.: 10.1111/j.1551-2916.2009.03133.x.
5. **Liu, X.** Water-wettability and dispersivity of TiC -coated graphite for refractory castable applications / X. Liu, S. Zhang // Refractories Manual — Interceram. — 2010. — Vol. 59. — P. 15–18.
6. **Mukhopadhyay, S.** Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites / S. Mukhopadhyay, G. Das, I. Biswas // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 1717–1724. doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.006.
7. **Kashcheev, I. D.** Additives to control the rheological properties of unshaped castables / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 325–328.
8. **Mukhopadhyay, S.** Comparison of solid state and sol-gel derived calcium aluminate coated graphite and characterization of prepared refractory composite / S. Mukhopadhyay, S. Dutta // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 4997–5006. doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.096.
9. **Mukhopadhyay, S.** In depth studies on cementitious nanocoatings on graphite for its contribution in corrosion resistance of alumina based refractory composite / S. Mukhopadhyay, C. Mondal, A. Chakraborty [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 11999–12010. doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.012.
10. **Ansar, Sk. A.** Development of mullite and spinel coatings on graphite for improved water-wettability and oxidation resistance / Sk. A. Ansar, S. Bhattacharya, S. Dutta [et al.] // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 1837–1844. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.035.
11. **Mukhopadhyay, S.** Improved sol-gel spinel (MgAl_2O_4) coatings on graphite for application in carbon containing high alumina castables / S. Mukhopadhyay // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2010. — Vol. 56. — P. 66–74. doi.org/10.1007/s10971-010-2275-9.
12. **Mukhopadhyay, Sunanda.** Characteristics of refractory castables containing mullite and spinel coated graphites / Sunanda Mukhopadhyay, Sk. Abdul Ansar, D. Paul [et al.] // Mater. Manuf. Process. — 2012. — Vol. 27. — P. 177–184. doi.org/10.1080/10426914.2011.560501.
13. **Mukhopadhyay, S.** Nanoscale calcium aluminate coated graphite for improved performance of alumina based monolithic refractory composite / S. Mukhopadhyay // Mat. Res. Bull. — 2013. — Vol. 48. — P. 2583–2588. doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.006.
14. **Das, Paromita.** Extended studies on surface-treated graphite vis-à-vis its application in high alumina refractory castable / Paromita Das, Sarbasree Dutta, Nandini Das, Sunanda Mukhopadhyay // Int. J. Appl. Ceram. Tech. — 2018. — Vol. 15. — P. 668–677. doi.org/10.1111/ijac.12852.
15. **Mukhopadhyay, S.** Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable / S. Mukhopadhyay, P. K. DasPoddar // Ceram. Int. — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 369–380. doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00117-2.
16. **Arai, Y.** Chemistry of powder production, Chapman and Hall / Y. Arai. — New York, 1996. — P. 49, 70.
17. **Horn, R. G.** Surface forces and their action in ceramic materials / R. G. Horn // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1117–1135. doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05168.x.
18. **Park, H. C.** Effect of green microstructure on sintered microstructure and mechanical properties of reaction-bonded silicon carbide / H. C. Park // J. Korean Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 36, № 1. — P. 97–105.
19. **Mukhopadhyay, S.** The influence of surface-modified graphites on the rheological pattern of alumina-carbon cementitious refractory castable matrix / S. Mukhopadhyay // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 16. — P. 19991–20001. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.257.
20. **Nouri-Khezrabad, M.** Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, F. Golestani Fard [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 9A. — P. 14523–14527. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.143.
21. **Hiber, P. C.** Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions / P. C. Hiber, T. J. Graule, L. J. Gauckler // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17. — P. 239–249. doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00151-3.
22. **Oliveira, I. R.** Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives / I. R. Oliveira, F. S. Ortega, V. C. Pandolfell // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35. — P. 1545–1552. doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.014.
23. **Zhang, X.** Effect of pH on rheology of aqueous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ colloidal system / X. Zhang, Y. Zhang, H. Chen, L. Guo // J. Advanced Ceramics. — 2014. — Vol. 3, № 2. — P. 125–131. doi: 10.1007/s40145-014-0102-4.
24. **Wang, Y.** Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables / Y. Wang, B. Zhu, X. Li, P. Chen // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1A. — P. 711–720. doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.169.
25. **Parker, K. M.** Refractory calcium aluminate cements / K. M. Parker, J. H. Sharp // Transactions Journal British Ceramic Society. — 1982. — Vol. 81. — P. 35–42. ■

Получено 20.04.20

© Р. Дамта, Д. Пал Чоудхури,
С. Мухонадхай, 2020 г.

Д. т. н. В. Антонович¹ (✉), П. Зданявичюс¹, д. т. н. Р. Стонис¹, д. т. н. Э. Спудулис¹,
д. т. н. А. Корякинс², д. т. н. Г. Шахменко², д. т. н. А. Татарinov²

¹ Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

² Институт материалов и конструкций, Рижский технический университет, г. Рига, Латвия

УДК 666.762:666.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ЖАРОСТОЙКОГО ШАМОТНОГО БЕТОНА ПРИ ЕГО РЕЗКОМ НАГРЕВЕ И ОХЛАЖДЕНИИ

Исследована деструкция жаростойкого шамотного бетона различного класса: низкоцементного и среднецементного с добавкой кварцевого песка (для увеличения щелочной стойкости) и с добавкой металлической фибры (для уменьшения трещинообразования) после воздействия термических ударов. Использованы два метода определения термостойкости бетона, в которых деструкцию материала оценивали с помощью ультразвука методом водоохлаждаемой плиты и методом одностороннего нагрева-охлаждения. Исследования, проведенные с помощью метода одностороннего нагрева – охлаждения, выявили образование макротрещины в образцах низкоцементного бетона. Данный метод оказался более чувствительным и при оценке деструкции бетона.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, термическая стойкость, ультразвуковые исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Резкие изменения температуры приводят к термическим напряжениям в огнеупорном материале и, как следствие, к образованию микро- и макротрещин, а также к уменьшению его механических характеристик. Резкие изменения температуры (термический удар) создают большой температурный градиент в футеровке теплового агрегата, что приводит к высокому термическому напряжению в огнеупорном материале. Термическое напряжение связано с градиентом температур и свойствами материала [1]:

$$\sigma = \frac{E\alpha}{1-\mu} \Delta T,$$

где σ — напряжение; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга; ΔT — разница температур; α — коэффициент теплового расширения

Данное уравнение показывает, что термическое напряжение возрастает с увеличением температурного градиента, модуля упругости и коэффициента теплового расширения использованного материала.

В зависимости от скорости, с которой происходит нагрев – охлаждение, и их частоты терми-

ческое напряжение приводит к образованию трещин в материале и, в конечном итоге, к отслоению относительно толстых поверхностных слоев футеровки. В качестве примера на рис. 1 показаны слу-

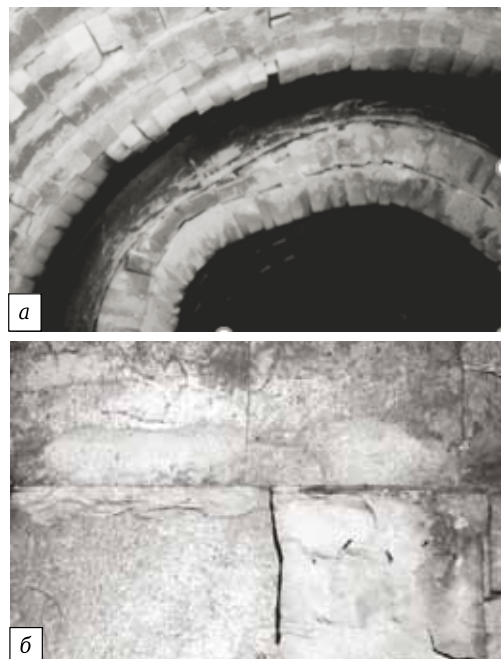


Рис. 1. Разрушение кирпичной футеровки топки: а — отслоение бетона монолитной футеровки после ее нагрева (~250 °C/с до 1000 °C); б — при ее охлаждении (~400 °C/с от 800 до 50 °C)



В. Антонович
E-mail: valentin.antonovic@vgtu.lt

чаи разрушения материала при быстром нагреве топки-подогревателя нефтеперерабатывающего завода и при внезапном охлаждении вращающейся печи на химическом заводе.

Несмотря на успехи в изучении и моделировании процессов разрушения огнеупорных материалов в результате возникновения критических термических напряжений, все еще трудно прогнозировать срок службы футеровок тепловых агрегатов. Поэтому при выборе материала с учетом конкретных условий эксплуатации теплового агрегата приходится прибегать к испытаниям его термической стойкости в соответствии с существующими методами. Под термином термической стойкости подразумевается способность материала или изделия сопротивляться термическим напряжениям, возникающим из-за температурного градиента.

Для определения термической стойкости огнеупорного материала применяются разные методы, которые различаются температурой нагрева образцов, способом их охлаждения, способом оценки результатов и др. [2]. Поэтому результаты, полученные разными методами, далеко не всегда совпадают между собой [3]. Также важно, что условия при проведении испытаний в большинстве методик (охлаждение в воде, объемное нагревание и др.) в большинстве случаев не соответствуют условиям эксплуатации материала в тепловом агрегате.

Цель данной работы — исследовать термическую стойкость жаростойкого шамотного бетона с различными добавками при одностороннем нагревании и охлаждении образца по методике, максимально приближенной к практическим условиям эксплуатации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В исследованиях использовали коммерческий низкоцементный жаростойкий бетон с шамотным заполнителем, состав которого, мас. %: Al_2O_3 51,0, SiO_2 44,0, CaO 1,6 (далее бетон обозначен как НЦБ-1). Бетон не классифицировался как стойкий к щелочной коррозии. Количество воды затворения составило 5,5 %.

Также были испытаны два состава среднецементного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем марок БОС 145 и БОС 135 и те же два состава с добавкой металлической фибры в

количестве 1 мас. % (табл. 1). Бетоны изготовлены с добавкой кварцевого песка. Их щелочная стойкость составляет более 20 циклов при температуре испытания 1100 °C [7].

Для изготовления бетонов были использованы следующие материалы: высокоглиноземистый цемент Горкал-70 (содержание Al_2O_3 не менее 70 %) фирмы Górka Cement Sp. zo. o., шамотный заполнитель фракции 0–6 мм марок БОС 135 и БОС 145 фирмы Ozmo Sp.z.o., микрокремнезем марки RW-Fuller фирмы RW Silicium GmbH (SiO_2 96,1 %), реактивный и спеченный глинозем фирмы Almatiss GmbH (Al_2O_3 99,7 %). В качестве дефлокулянтов использовали поликарбоксилатный эфир марки Castament FS 20 фирмы BASF GmbH и триполифосфат натрия. Молотый дисперсный заполнитель изготавливали из тех же шамотных заполнителей, измельчая их в течение 1 ч в шаровой мельнице, $S_{уд} \sim 370 \text{ м}^2/\text{кг}$. В работе также использовали гофрированную фибру из нержавеющей стали марки C-MIX 25-0.4-304 фирмы SILICON. Длина фибры 25 мм, диаметр 0,4 мм, марка сплава AISI 304. Для испытаний были изготовлены образец размерами 40×40×160 мм и образец-куб с ребром 200 мм. Бетонные смеси приготовлены в лабораторном смесителе Хобарт. Время твердения образцов 48 ч при температуре 20±1 °C.

Термостойкость бетона оценивали методом водоохлаждаемой плиты (ВП) [4]: высушенные образцы (40×40×160 мм) нагревали до 900 °C, а затем охлаждали между двумя водоохлаждаемыми плитами. Полученное среднее значение скорости ультразвука после 3 и 7 термических циклов (UV_3 и UV_7) делится на значение скорости ультразвука (UV_0), определенное до термоциклирования. Полученный результат указывает на относительную термическую стойкость бетона R. Скорость ультразвука определяли с помощью прибора Pundit7.

Вторая методика, оценивающая воздействие резкого одностороннего нагревания-охлаждения на разрушение материала, предложена авторами данной работы (метод ОС). По данной методике образец-куб с ребром 200 мм помещали в изолированную камеру печи (рис. 2), где с одной его стороны производили сушку и обжиг бетона по графику, представленному на рис. 3.

Таблица 1. Составы образцов среднецементных бетонов

Марка образца	Глиноземистый цемент	Микрокремнезем	Молотый шамот		Смесь реактивного и спеченного глинозема	Шамотный заполнитель		Молотый кварцевый песок	Металлическая фибра*	Дефлокулянт*	Вода*
			БОС 135	БОС 145		БОС 135	БОС 145				
СЦБ-135	12	5	8	–	12	60,5	–	2,5	–	0,2	9
СЦБ-135Ф	12	5	8	–	12	60,5	–	2,5	1	0,2	9
СЦБ-145	12	5	–	8	12	–	60,5	2,5	–	0,2	8
СЦБ-145Ф	12	5	–	8	12	–	60,5	2,5	1	0,2	8

* Сверх 100 % сухой смеси.

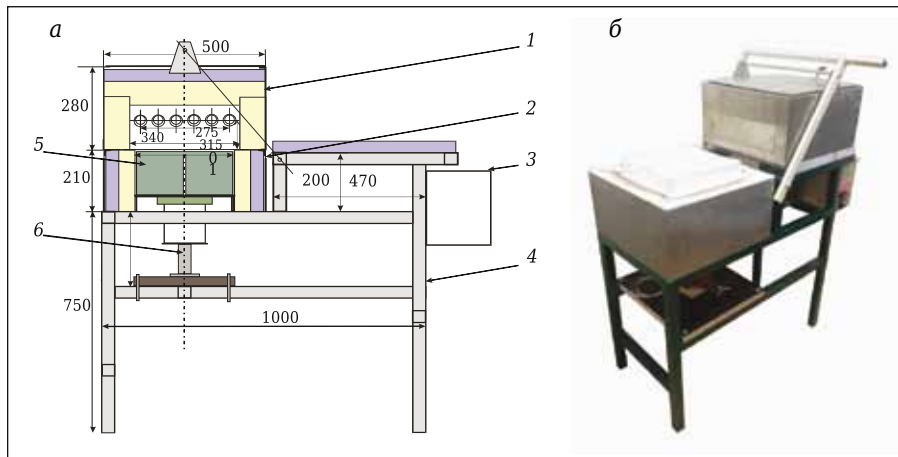


Рис. 2. Схема печи (а) для одностороннего нагрева образца и ее вид (б) при охлаждении образца: 1 — крышка печи с нагревателями; 2 — нижняя камера; 3 — блок управления; 4 — рама; 5 — образец; 6 — подъемный столик

После процедуры сушки и первого обжига выполняли 10 циклов одностороннего нагрева-охлаждения образца по следующему режиму: подъем температуры со скоростью 300 °С/ч до 900 °С, выдержка при 900 °С в течение 30 мин и охлаждение со скоростью около 400 °С/ч открытой крышкой печи. Скорость ультразвука определяли после каждого цикла в четырех точках образца и вычисляли ее среднее значение $UV_{ср}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты исследований физико-механических свойств бетонов после обжига при 900 °С. Такая температура эксплуатации характерна для различных тепловых агрегатов, например для энергетических котлов, работающих на биотопливе. Исследованные шамотные бетоны заметно отличаются друг от друга своей плотностью и механическими свойствами. Чем больше плотность бетона, тем больше и показатели его прочностных характеристик. Добавка металлической фибры в количестве 1 мас. % несущественно увеличивает предел прочности бетона при сжатии (около 5 %), однако предел прочности при изгибе в наименее плотном бетоне (СЦБ-135Ф) увеличивается на 25 % по сравнению с бетоном без добавки (СЦБ-135).

При скоростном нагреве поверхностный слой материала испытывает сжимающие на-

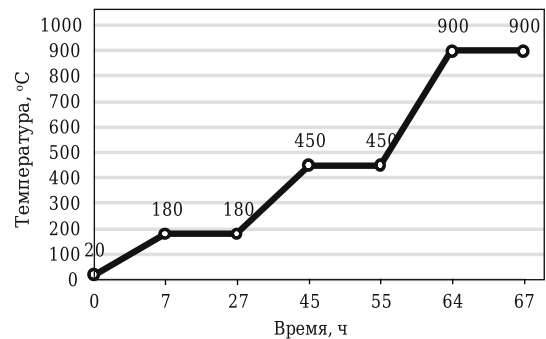


Рис. 3. Кривая сушки и первого обжига образца

пряжения, в то время как более холодная внутренняя часть — растягивающие напряжения. Зачастую результатом является образование тонких сетчатых трещин на поверхности материала. При остывании футеровки происходит противоположное распределение напряжений и могут образоваться глубокие трещины [5]. На практике трещины начинают развиваться на поверхности быстрее при охлаждении, чем при нагревании [6].

Также следует отметить, что при использовании добавки молотого кварцевого песка, которая показала свою эффективность в качестве добавки, увеличивающей щелочную стойкость жаростойкого бетона [7], возможны по-

Таблица 2. Технические данные бетонов после обжига при 900 °С

Показатели	Марка бетона				
	НЦБ-1	СЦБ-135	СЦБ-135Ф	СЦБ-145	СЦБ-145Ф
Плотность, кг/м³	2350	2120	2160	2250	2290
Скорость ультразвука, м/с	5050	3540	3650	4140	4050
Предел прочности, МПа:					
при сжатии	118	78	81	106	112
при изгибе	19,7	9,6	12	13,5	14,5
Модуль Юнга, ГПа	36,1	16,0	17,3	23,2	22,6
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹	0,68	0,66	0,66	0,66	0,66

лиморфные превращения кремнезема, которые сопровождаются изменением объема минерала. Поэтому воздействие термических ударов на деформацию такого бетона может быть довольно значительным, приводящим к быстрому разрушению такого материала.

Ультразвуковые исследования позволяют оценить процесс трещинообразования (деформацию) бетона. Уменьшение скорости ультразвука после термических ударов (циклов) означает образование микротрещин в материале, а рассчитанная величина относительной термической стойкости R по методу водоохлаждаемой плиты (ВП) будет указывать на степень деформации материала после начальных 3 и 7 циклов. Наиболее плотный бетон НЦБ-1 обладает наименьшей величиной R (0,61), а наибольшей обладают бетоны СЦБ-135Ф и СЦБ-145Ф с металлической фиброй 0,74 и 0,76 соответственно (рис. 4). Значительное воздействие добавки молотого кварцевого песка в количестве 2,5 % на деформацию среднецементного бетона не наблюдается — бетоны СЦБ-135 и СЦБ-145 характеризуются довольно высоким показателем R , 0,71 и 0,74 соответственно.

Бетон НЦБ-1 характеризуется большими модулем Юнга и коэффициентом термического расширения по сравнению со среднецементными бетонами (см. табл. 2). Поэтому при резком нагреве и охлаждении довольно большие термические напряжения в таком бетоне инициируют более глубокую деформацию материала по сравнению с другими бетонами. Также известно [8, 9], что металлическая фибра сдерживает появление и развитие трещин. В нашем случае добавка фибры в количестве 1 % способствовала повышению R в бетонах СЦБ-135Ф и СЦБ-145Ф на 3–4 %.

Полученные результаты важны при подборе материала для эксплуатации в условиях жестких термических ударов. Однако по полученной величине R трудно оценить на сколько будет различаться долговечность таких бетонов. Поэтому были проведены дополнительные исследования по ОС-методике, в которой параметры испыта-

ний максимально приближены к практическим условиям эксплуатации жаростойкого бетона в тепловых агрегатах, т. е. образец бетона вмонтирован в футеровку печи и подвергается одностороннему нагреву и охлаждению.

По ОС-методике установлено, что вследствие заданных параметров испытания (скорость нагрева 300 °С/ч, охлаждения ~400 °С/ч, максимальная температура 900 °С) максимальный перепад температур ΔT в образцах исследуемых бетонов составил ~830 °С. При сушке и первом нагреве (см. рис. 3) в образцах бетона формируется неоднородная структура, потому что в верхней части образца при 900 °С уже начались процессы спекания, а в нижней части образца еще не завершены процессы дегидратации (максимальная температура обратной поверхности образцов достигает ~70 °С). На неоднородность структуры указывает разница в величине UV в верхней и нижней частях образца, которая по результатам исследований (поперек образца) достигает 50–100 м/с в зависимости от состава бетона. После первого термического удара эта разница для всех бетонов увеличилась практически одинаково — в 3 раза.

При дальнейшем термоциклировании в образце НЦБ-1 после 2 циклов образовалась поперечная трещина на расстоянии около 80 мм от поверхности нагрева (рис. 5, а). Эта трещина не сплошная, и образец еще полностью не разделился на две части. Результаты ультразвукового исследования показали, что после первого цикла происходит деформация бетона (образуются визуально незаметные микротрещины) и UV уменьшается на 8 % (рис. 5, б). После того как образовалась макротрещина, скорость ультразвука в образце по сравнению со скоростью ультразвука после первичного обжига образца значительно уменьшилась (на 20 %).

При осмотре образцов среднецементного бетона визуально заметных поперечных трещин, аналогичных образовавшейся в образце бетона НЦБ-1, не наблюдалось даже после 10 циклов.

Результаты ультразвуковых исследований образцов бетонов показаны на рис. 6. Из-за термических напряжений микротрещины в бетоне СЦБ-145 развиваются медленно и поэтапно. После первого цикла образование микротрещин в образце UV уменьшилось на ~5 % (см. рис. 6, а). Далее можно заметить, что происходит некоторая релаксация термических напряжений — заметного развития и образования микротрещин после последующих циклов, оцениваемых уменьшением UV , не наблюдается. Следующие поэтапные и заметные уменьшения величины UV наблюдаются после 4 и 8 циклов: соответственно на 10 и 13 %. В периоды релаксации наблюдается некоторое уплотнение структуры бетона, когда UV незначительно увеличивается (например, после 5-го и 6-го циклов). Возможно,

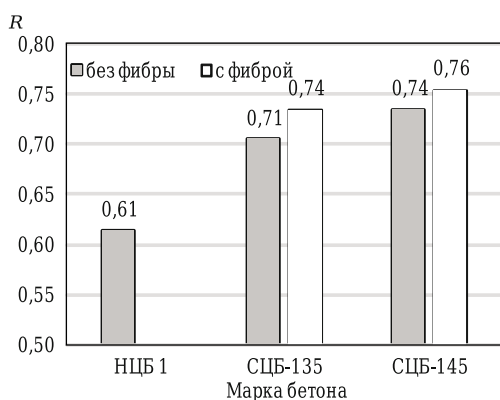


Рис. 4. Относительная термическая стойкость R бетонов

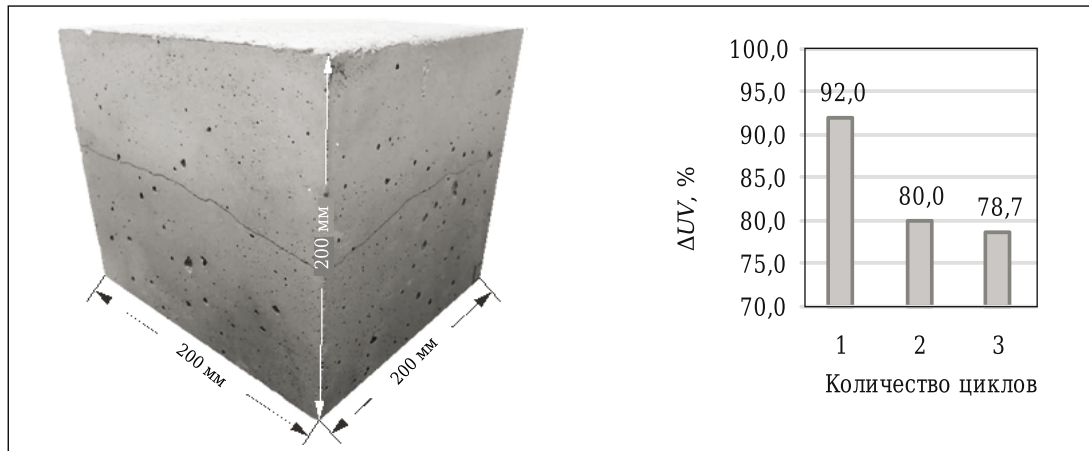


Рис. 5. Вид образца бетона НЦБ-1 после двух циклов одностороннего нагрева-охлаждения (а) и изменение скорости ультразвука (ΔUV) в образце после термоциклирования (б)

это происходит из-за остаточных процессов дегидратации в более глубоких слоях образца.

В случае менее плотного бетона СЦБ-135 (см. рис. 6, б) степень деструкции (уменьшение UV) после циклов нагрева и охлаждения в целом несколько ниже, чем в более плотном и прочном бетоне СЦБ-145, и ярко выраженного поэтапного уменьшения UV не наблюдается. После 10 циклов падения величины UV составляет примерно 9 %.

Добавка металлической фибры в количестве 1 мас. % заметно замедляет процесс деструкции образцов бетона. Ее влияние наиболее заметно в менее плотном бетоне СЦБ-135Ф — уменьшение UV после 10 циклов составляет только ~3 % (см. рис. 6, б).

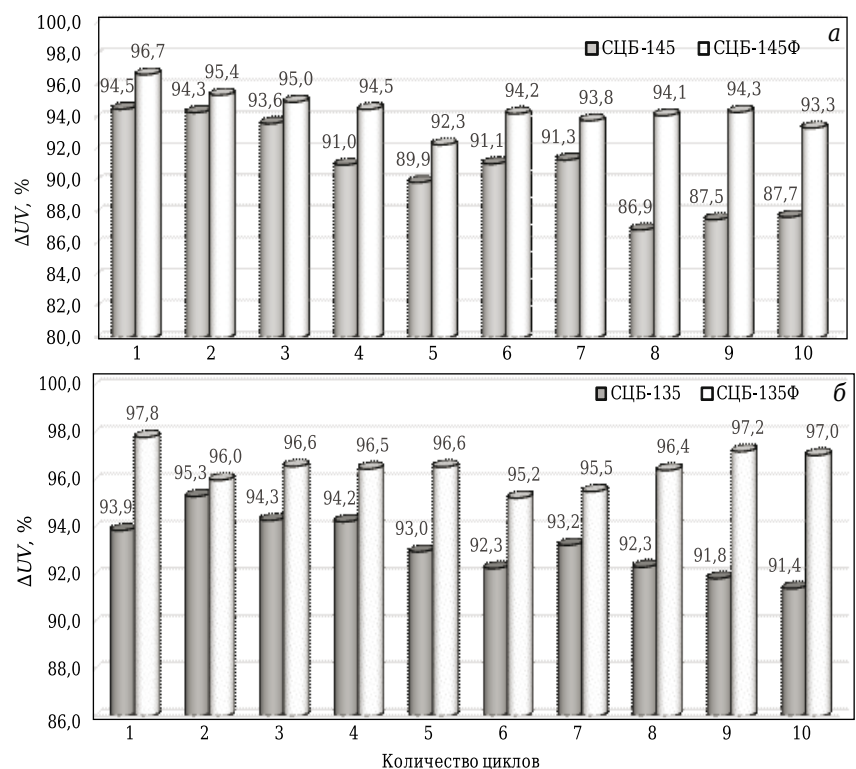


Рис. 6. Изменение скорости ультразвука (ΔUV) в бетоне СЦБ-145 и СЦБ-145Ф (а) и СЦБ-135 и СЦБ-135Ф (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнивая результаты ультразвуковых исследований по оценке термической стойкости различных бетонов с шамотными заполнителями, полученных по двум методикам, можно отметить, что как одна, так и вторая методика показывают похожий результат — более плотный из исследованных бетонов при жестких термических циклах характеризуется большей степенью деструкции, а добавка металлической фибры ее уменьшает.

Исследования, проведенные по ОС-методике, когда используется образец-куб с ребром 200 мм, предоставляет важную дополнительную информацию:

- при возникновении в характеризующемся меньшей термостойкостью образце критической поперечной макротрещины уменьшение скорости ультразвука достигает 20 % (в реальных условиях эксплуатации может произойти скалывание поверхностного слоя бетона);

- влияние добавки металлической фибры заметно лучше замедляет процесс деструкции в наименее плотном и прочном бетоне — падение скорости ультразвука после 10 циклов составляет только 3 %, а в более плотном из исследованных бетонов примерно 6 %. В таком же бетоне без добавки металлической фибры эти показатели соответственно достигали примерно 9 и 12 %.

Работа выполнена при поддержке Литовского совета по науке (LMTLT), в рамках договора № S-MIP-19-41.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Brochen, E.** Determination of the Thermal Shock Resistance of Refractories / E. Brochen, S. Clasen, E. Dahlem, C. Dannert. <http://www.anfre.com/pdf/determination-of-the-thermal-shock-resistance-of-refractories.pdf>.
3. **Antonovič, V.** Procedural elements in estimation of the thermal shock resistance of different types of refractory concrete based on chamotte filler / V. Antonovič, M. Šukšta, I. Pundienė, R. Stonys // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 70–74.
Антонович, В. Методические особенности оценки термостойкости различных типов жаростойкого бетона на шамотных заполнителях / В. Антонович, М. Шюкшта, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 47–51.
4. **Goberis, S. A.** Thermal stability of unshaped refractory materials / S. A. Goberis // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 427–430.
Гоберис, С. А. К вопросу о термостойкости неформованных огнеупорных материалов / С. А. Гоберис // Новые огнеупоры. — 2003. — № 11. — С. 65–68.
5. **Zabolotsky, A. V.** Modeling of the temperature field of the casting ladle lining / A. V. Zabolotsky // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2011. — Vol. 84, № 2. — P. 342–347.
6. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa. — Japan : Plibrico Japan Company Limited, 1984. — 598 p.
7. **Antonovič, V.** Investigation of alkali resistance of fireclay castable with silica sand additive / V. Antonovič, P. Zdanevičius, R. Boris, R. Stonys, J. Witek // ICR International Colloquium on Refractories (September 25th and 26th, 2019 EUROGRESS Aachen, Germany) : ECREF European Centre for Refractories gemeinnützige GmbH. — P. 126–129.
8. **Соков, В. Н.** Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью : монография / В. Н. Соков. — М. : МГСУ, 2015. — 288 с.
9. **DaLuz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. DaLuz, M. A. L. Braultio, V. C. Pandolfelli. — F.I.R.E. Compendium Series. Baden-Baden : Göller Verlag GmbH, 2015. — 733 p. ■

Получено 10.12.19

© В. Антонович, П. Зданявичюс,
Р. Стонис, Э. Спудулис, А. Корякин,
Г. Шахменко, А. Татарinov, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





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

www.ic-refractories.eu

Д. т. н. Г. Г. Михайлов (✉), Л. А. Макровец, к. х. н. О. В. Самойлова

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

УДК 669.18 + 544.015.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ К СИСТЕМЕ $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO-MnO , MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$. Определены энергетические параметры теорий регулярных ионных растворов и субрегулярных ионных растворов, используемых при моделировании. Методика расчета, использованная в данной работе, позволила оценить энтальпию (170000 Дж/моль) и энтропию (49,56 Дж/(моль·К)) образования галаксита MnAl_2O_4 из компонентов оксидного расплава.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, диаграммы состояния, система $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$.

Создание цифровых двойников на металлургических предприятиях требует проведения моделирования не только технологических процессов, но и металлургических систем. Для разработки термодинамической модели промышленных шлаков, представляющих в своей основе многокомпонентную оксидную систему, необходимо отработать методику моделирования на более простых (содержащих меньшее число компонентов) системах.

Система $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ является одной из основных при рассмотрении металлургических шлаков [1]. Для последующего моделирования данной четырехкомпонентной оксидной системы необходимо рассмотреть двойные FeO-MgO , FeO-MnO , $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ и тройные оксидные системы FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$. Ранее были рассчитаны и построены диаграммы состояния систем FeO-MgO , $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ [2].

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO-MnO , MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$.

Подробно методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем представлена в работе [3]. В табл. 1 приведены необходимые для проведения расчетов данные по температурам и энтальпиям плавления оксидов.

Для моделирования линий ликвидус исследуемых систем использовали теорию субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 2.

Таблица 1. Энтальпия и температура плавления веществ, составляющих систему $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Вещество	$t_{\text{пл}}^0$, °C	$\Delta_m H_{T_{\text{пл}}^0}^0$, Дж/моль
FeO	1378 [4]	33470 [5]
MgO	2825 [4]	77400 [4]
MnO	1875 [4]	54395 [6]
Al_2O_3	2051 [4]	107530 [4]

Таблица 2. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов (оксидный расплав)

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO-MnO	+4792	-6194	+3563
MnO-MgO	-25072	-88669	-35635
$\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$	-25896	-97396	-54166
FeO-MgO-MnO	-27851	-76804	-74770
$\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$	-53208	-82223	-124166
$\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$	-130000	-100000	-140000

Моделирование линий ликвидус двойных оксидных систем по теории субрегулярных ионных растворов осуществлялось по формулам:

$$\lg a_i = \nu_i \cdot \lg x_i + \frac{\nu_i [3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}]}{2,3026RT}, \quad (1)$$



Г. Г. Михайлов
E-mail: mikhailovgg@susu.ru

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + \frac{v_2 [x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}]}{2,3026 RT}, \quad (2)$$

где a_i — активность компонента оксидного расплава; v_i — число катионов в молекуле компонента оксидного расплава; x_i — ионная доля компонента; Q_{ijkl} — энергетические параметры, Дж/моль; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Моделирование поверхностей ликвидуса тройных оксидных систем согласно теории субрегулярных ионных растворов проводили по формулам:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg x_1 + v_1 \left[\frac{3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_1^2 (1 - 3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_2 (1 - x_1) Q_{1113} + x_1^2 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + x_1^2 (1 - 3x_1) Q_{1333} - 3x_1^2 x_2 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{2233} - 3x_1 x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + x_1^2 x_2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1233} + x_1^2 x_2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1233} + x_1 x_2 x_3^2 (1 - 3x_1) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (3)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + v_2 \left[\frac{x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1 x_2^2 (1 - x_2) Q_{1222} - 3x_1^2 x_2 Q_{1113} - 3x_1^2 x_2^2 (2 - 3x_2) Q_{1133} - 3x_1 x_2^3 Q_{1333} + 3x_1^2 x_2 (1 - x_2) Q_{2223} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_2) Q_{2233} + x_1^2 (1 - 3x_2) Q_{2333} + x_1^2 x_2 (1 - 3x_2) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_2^2 (1 - 3x_2) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (4)$$

$$\lg a_3 = v_3 \cdot \lg x_3 + v_3 \left[\frac{-3x_1^2 x_2 Q_{1112} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{1122} - 3x_1 x_2^3 Q_{1222} + x_1^3 (1 - 3x_3) Q_{1113} + x_1^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1133} + 3x_1 x_3^2 (1 - x_3) Q_{1333} + x_2^3 (1 - 3x_3) Q_{2223} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_3) Q_{2233} + 3x_1 x_2^2 (1 - x_1) Q_{2333} + x_1^2 x_2 (1 - 3x_3) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1223} + x_1 x_2^2 (1 - 3x_3) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (5)$$

Для расчета координат линий солидус, ограничивающих области существования твердых растворов оксидов в системах FeO–MnO, MnO–MgO и MnO–Al₂O₃, использовали теорию регулярных ионных растворов:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg x_1 + \frac{v_1 x_2^2 Q_{12}}{2,3026 RT}, \quad (6)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + \frac{v_2 x_1^2 Q_{12}}{2,3026 RT}. \quad (7)$$

Для твердого раствора [FeO, MnO] энергетический параметр теории регулярных ионных растворов оказался равен $Q_{12} = 5034$ Дж/моль, для [MnO, MgO] $Q_{12} = -43919$ Дж/моль. В системе

Таблица 3. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов (твердые растворы оксидов)

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO–MgO–MnO			
FeO–MgO	$Q_{1112} = +3000$	$Q_{1122} = +6000$	$Q_{1222} = +3000$
FeO–MnO	$Q_{1113} = +5034$	$Q_{1133} = +10068$	$Q_{1333} = +5034$
MgO–MnO	$Q_{2223} = -43919$	$Q_{2233} = -87838$	$Q_{2333} = -43919$
FeO–MgO–MnO	$Q_{1123} = -27851$	$Q_{1223} = -76804$	$Q_{1233} = -74770$
MgO–MnO–Al ₂ O ₃			
MgO–MnO	$Q_{1112} = -43919$	$Q_{1122} = -87838$	$Q_{1222} = -43919$
MgO–Al ₂ O ₃	$Q_{1113} = +29064$	$Q_{1133} = +58128$	$Q_{1333} = +29064$
MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{2223} = +17713$	$Q_{2233} = +35426$	$Q_{2333} = +17713$
MgO–MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{1123} = -11997$	$Q_{1223} = -23348$	$Q_{1233} = +49635$

MnO–Al₂O₃ энергетический параметр для твердого раствора на основе оксида марганца $Q_{12} = 17713$ Дж/моль, а для твердого раствора на основе оксида алюминия $Q_{12} = 25638$ Дж/моль.

В тройных оксидных системах FeO–MgO–MnO и MgO–MnO–Al₂O₃ при расчете координат линий солидуса, ограничивающих область существования твердых растворов оксидов, использовали теорию субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 3. Также учитывалось, что в системе MgO–MnO–Al₂O₃ в твердом растворе [MgO, MnO] частично растворяется Al₂O₃, а в корунде есть следы MnO.

При моделировании фазовых равновесий с участием твердых растворов оксидов с использованием теории регулярных ионных растворов в системе FeO–MnO–Al₂O₃ принимали, что FeO неограниченно растворяется в MnO, а Al₂O₃ ограниченно растворяется в MnO. Поэтому в твердом растворе [FeO, MnO] частично растворяется Al₂O₃.

Твердый раствор шпинелей в системах FeO–MnO–Al₂O₃ и MgO–MnO–Al₂O₃ рассчитывали с использованием теории совершенных ионных растворов:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg n_1, \quad (8)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg n_2, \quad (9)$$

где n_i — мольная доля шпинели.

Сведения о виде диаграмм состояния систем FeO–MnO и MnO–MgO с непрерывным рядом твердых растворов приведены в работах [7–14]. Результаты моделирования данных диаграмм показаны на рис. 1, а и б соответственно. Полученные в ходе выполнения расчета данные о координатах линий ликвидуса и солидуса хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными [7, 10].

Диаграмма состояния системы MnO–Al₂O₃ имеет одно соединение — галаксит MnAl₂O₄, который, по данным работ [15–19], плавится конгруэнтно при температуре порядка 1830 °С. Также в данной системе присутствуют два твердых раствора оксидов — на основе MnO (максимальная мольная доля Al₂O₃ при 1530 °С составляет 0,02) и на основе Al₂O₃ (максимальная мольная доля MnO при 1757 °С составляет 0,03) [15].

Результаты моделирования диаграммы состояния системы MnO–Al₂O₃ показаны на рис. 1, в. Методика моделирования, использованная в данной работе, позволила оценить энтальпию (170000 Дж/моль) и энтропию (49,56 Дж/(моль·К)) образования галаксита MnAl₂O₄ из компонентов оксидного расплава.

В работах [7, 20] схематически приводятся изотермические сечения (1600, 1842, 2300 °С) и пространственная диаграмма состояния (с неограниченной растворимостью всех трех ок-

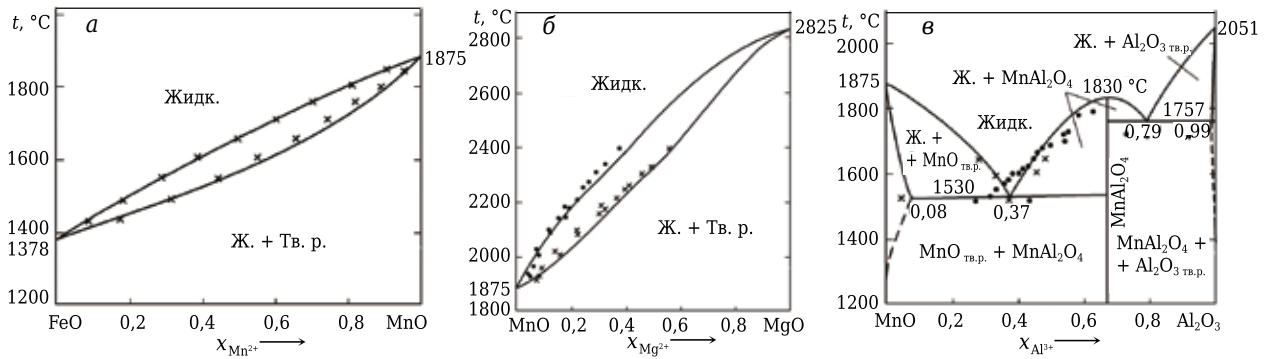


Рис. 1. Расчетные диаграммы состояния систем: а — FeO–MnO (× — [10]); б — MnO–MgO (●, × — [7]); в — MnO–Al₂O₃ (× — [16], ● — [19])

сидов друг в друге) для тройной оксидной системы FeO–MgO–MnO. Диаграмма состояний оксидной системы FeO–MnO–Al₂O₃ приведена в работах [20, 21] в виде изотермических сечений и пространственной объемной диаграммы, экспериментальные данные при 1530, 1600 и 1700 °C приведены в работе [19]. В работах [22, 23] говорится о твердых растворах шпинелей [MgAl₂O₄, MnAl₂O₄], но сама диаграмма состояний MgO–MnO–Al₂O₃ не приводится, поэтому она была смоделирована на базе двойных диаграмм с учетом твердого раствора шпинелей.

На рис. 2 приведены расчетные диаграммы состояний систем FeO–MgO–MnO, FeO–MnO–Al₂O₃ и MgO–MnO–Al₂O₃. На диаграммы нанесены изотермы от 1400 °C с шагом в 100 град.

Все рассчитанные тройные диаграммы состояния имеют широкие области твердых растворов оксидов и шпинелей. Наличие подобных областей необходимо учитывать при планировании составов оксидных металлургических систем.

Так, в системе FeO–MgO–MnO при низких концентрациях оксидов марганца и магния плавление будет осуществляться при 1400–1500 °C, а при увеличении концентраций этих оксидов суммарно до 40 мол. % плавление шлака будет происходить при 1800–1900 °C.

В системе FeO–MnO–Al₂O₃ в области твердых растворов оксидов температура плавления шлака возрастает до 1800 °C лишь при составах, обогащенных MnO. А в области твердых растворов шпинелей повышение температуры плавления шлака более 1600 °C происходит при примерно равных концентрациях всех трех оксидов, составляющих систему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO–MnO, MnO–MgO, MnO–Al₂O₃, FeO–MgO–MnO, FeO–MnO–Al₂O₃, MgO–MnO–Al₂O₃. Полученные результаты показали хорошую сходимость литературных и экспериментальных данных, что подтверждает адекватность проведенных расчетов. По результатам моделирования все тройные диаграммы состояния имеют широкие области твердых растворов оксидов, что необходимо учитывать при прогнозировании составов шлаков. Так, в системе FeO–MgO–MnO при низких концентрациях оксидов марганца и магния плавление будет осуществляться при 1400–1500 °C, а при увеличении концентраций этих оксидов суммарно до 40 мол. % плавление шлака будет происходить при 1800–1900 °C.

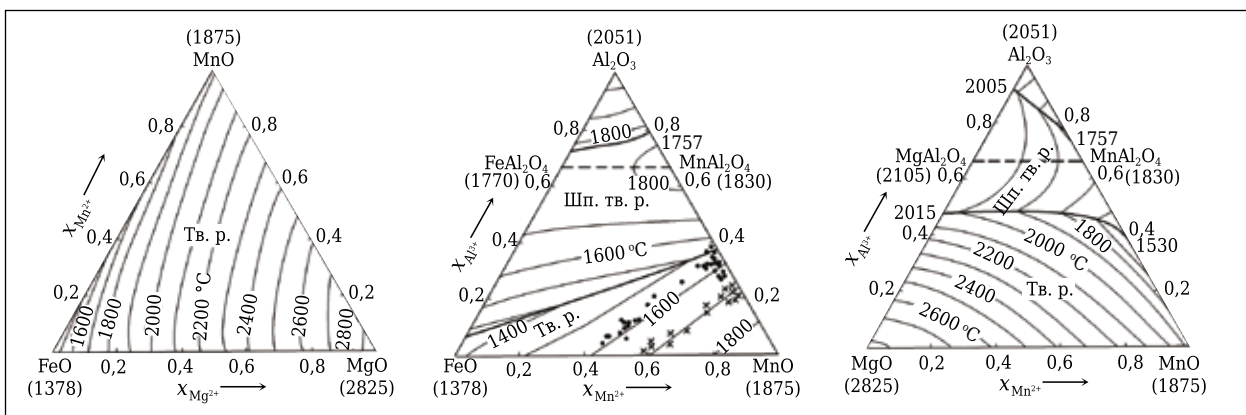


Рис. 2. Расчетные диаграммы состояний систем: а — FeO–MgO–MnO; б — FeO–MnO–Al₂O₃ (● — 1600±10 °C, × — 1700±10 °C [24]); в — MgO–MnO–Al₂O₃

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. **El-Faramawy, H.** Manganese distribution between FeO–MnO–SiO₂–CaO–MgO–Al₂O₃ slags and molten iron / *H. El-Faramawy, A. Fathy, E. Ewais [et al.] // Steel Research.* — 2003. — Vol. 74, № 4. — P. 195–200.
2. **Samoilova, O. V.** Thermodynamic modeling of phase equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃ system / *O. V. Samoilova, L. A. Makrovets // Materials Science Forum.* — 2020. — Vol. 989. — P. 3–9.
3. **Самойлова, О. В.** Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы системы Cu₂O–Na₂O–K₂O / *О. В. Самойлова, Л. А. Макровец, Е. А. Трофимов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* — 2018. — Т. 59, № 3. — С. 196–204.
4. **Samoilova, O. V.** Thermodynamic simulation of the phase diagram of the Cu₂O–Na₂O–K₂O system / *O. V. Samoilova, L. A. Makrovets, E. A. Trofimov // Moscow University Chemistry Bulletin.* — 2018. — Vol. 73, № 3. — P. 105–110.
5. **Kubaschewski, O.** Metallurgical Thermochemistry / *O. Kubaschewski, C. B. Alcock.* — Oxford : Pergamon Press Ltd Publ., 1979. — 392 p.
6. **Darken, L. S.** The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases / *L. S. Darken, R. W. Gurry // J. Am. Chem. Soc.* — 1946. — Vol. 68. — P. 798–816.
7. **Wicks, C. E.** Thermodynamic properties of 65 elements: their oxides, halides, carbides, and nitrides / *C. E. Wicks, F. E. Block // U.S. Dep. of the Interior. Bureau of Mines. Bulletin.* — 1963. — Vol. 605. — 146 p.
8. **Schenck, H.** Das system MnO(–FeO)–MgO(–CaO) und seine Verteilungsgleichgewichte mit flüssigem Mangan und Eisen-mangan-legierungen / *H. Schenck, M. G. Froberg, R. Nünninghoff // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1964. — Bd. 35, № 4. — S. 269–277.
9. **Romero-Serrano, A.** Thermodynamic analysis of binary and ternary silicate systems by a structural model / *A. Romero-Serrano, A. D. Pelton // ISIJ International.* — 1999. — Vol. 39, № 5. — P. 399–408.
10. **Glasser, F. P.** The ternary system MgO–MnO–SiO₂ / *F. P. Glasser, E. F. Osborn // J. Am. Ceram. Soc.* — 1960. — Vol. 43, № 3. — P. 132–140.
11. **Fischer, W. A.** Die Manganverteilung zwischen Eisenschmelzen und eisen(II)-oxydschlacken im MnO-tiegel bei 1520 bis 1770 °C / *W. A. Fischer, H. J. Fleischer // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1961. — Bd. 32, № 1. — S. 1–10.
12. **Wu, P.** Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO systems / *P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton // J. Am. Ceram. Soc.* — 1993. — Vol. 76, № 8. — P. 2065–2075.

12. **Liu, T. S.** Fabrication and plastic behavior of single-crystal MgO–NiO and MgO–MnO solid-solution alloys / *T. S. Liu, R. J. Stokes, C. H. Li // J. Am. Ceram. Soc.* — 1964. — Vol. 47, № 6. — P. 276–279.
13. **Panda, S. K.** Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Mg–Mn–O (MgO–MnO–MnO₂) system / *S. K. Panda, I.-H. Jung // J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 10. — P. 3328–3340.
14. **Riboud, P. V.** Melting relations of CaO-manganese oxide and MgO-manganese oxide mixtures in air / *P. V. Riboud, A. Muan // J. Am. Ceram. Soc.* — 1963. — Vol. 46, № 1. — P. 33–36.
15. **Eriksson, G.** Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MgO–Al₂O₃, MnO–Al₂O₃, FeO–Al₂O₃, Na₂O–Al₂O₃ and K₂O–Al₂O₃ systems / *G. Eriksson, P. Wu, A. D. Pelton // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 1993. — Vol. 17, № 2. — P. 189–205.
16. **Jacob, K. T.** Revision of thermodynamic data on MnO–Al₂O₃ melts / *K. T. Jacob // Canadian Metallurgical Quarterly.* — 1981. — Vol. 20, № 1. — P. 89–92.
17. **Navarro, R. C. S.** Heat capacity of stoichiometric Al₂MnO₄ spinel between 2 and 873 K / *R. C. S. Navarro, A. M. S. Gomez, R. R. de Avillez // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2012. — Vol. 37. — P. 11–17.
18. **Ленёв, Л. М.** Диаграмма состояния системы MnO–Al₂O₃ и термодинамические свойства MnAl₂O₄ / *Л. М. Ленёв, И. А. Новохатский // Изв. АН СССР. Металлы.* — 1966. — № 3. — С. 75–78.
19. **Fischer, W. A.** Die Gleichgewichte zwischen mangan-, aluminium- und sauerstoffhaltigen Eisenschmelzen und ihren schlacken im mangan(II)-oxydtiegel bei 1530 bis 1700 °C / *W. A. Fischer, P. W. Bardenheuer // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1968. — Bd. 39, № 9. — S. 637–643.
20. **Барзаковский, В. П.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / *В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова [и др.]. — Л. : Наука, 1974. — 514 с.*
21. **Slag Atlas** : 2-nd ed. — Düsseldorf : Verlag Stahleisen, 1995. — 492 p.
22. **Zhao, Y.** Thermodynamic properties of the MgAl₂O₄–MnAl₂O₄ spinel solid solution / *Y. Zhao, K. Morita, N. Sano // Metallurgical and Materials Transactions B.* — 1995. — Vol. 26, № 5. — P. 1013–1017.
23. **Bruschini, E.** The elasticity of MgAl₂O₄–MnAl₂O₄ spinels by Brillouin scattering and an empirical approach for bulk modulus prediction / *E. Bruschini, S. Speziale, G. B. Andreozzi [et al.] // American Mineralogist.* — 2015. — Vol. 100, № 2/3. — P. 644–651.
24. **Oelsen, W.** Die Reaktionen zwischen Eisen-mangansmelzen und den Schmelzen ihrer Aluminate / *W. Oelsen, G. Heynert // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1955. — Bd. 26, № 10. — S. 567–575. ■

Получено 08.11.19

© Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец,
О. В. Самойлова, 2020 г.

А. В. Болоцкая (✉), к. т. н. М. В. Михеев

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

УДК 544-971.2,66.017

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ КОМПАКТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–B–Fe, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ AlN

Методом СВС-экструзии были получены компактные керамические электродные материалы на основе системы Ti–B–Fe, модифицированные наноразмерными частицами нитрида алюминия (до 15 мас. %). Изучено влияние добавок на характеристики горения изучаемой системы, а также на структуру и фазовый состав полученных материалов. Добавление нитрида алюминия повышает содержание боридной и нитридной фаз в конечном продукте. Установлено, что введение модифицирующих наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходную шихту приводит к измельчению зерен боридной и нитридной фаз, что в совокупности повышает микротвердость на 10 % в сравнении с немодифицированными образцами.

Ключевые слова: компактные керамические электродные материалы, наноразмерные частицы, СВС-экструзия, СВС-Аз, модифицирование.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день получение износостойких материалов и защитных покрытий, отвечающих высоким требованиям современной промышленности, является актуальной задачей материаловедения. Компактные керамические материалы на основе боридов титана, обладающие высокой износостойкостью, твердостью и способностью работать в агрессивных средах, являются перспективными для решения этой задачи [1–3]. Для повышения эксплуатационных характеристик деталей, подверженных интенсивному износу, используют различные методы упрочнения, в частности нанесение защитных покрытий [4–6]. Одним из действенных и энергоэффективных методов является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) [7–9].

Бориды титана являются сверхтвердыми, жаропрочными и тугоплавкими материалами с низким коэффициентом термического расширения. Сочетание таких свойств делает их перспективной составляющей электродного ке-

рамического материала. Однако из-за высокой эрозионной стойкости применение боридов титана в чистом виде ограничено. Для снижения хрупкости соединения в состав электродного материала дополнительно вводят металлическую связку. Металлическая связка должна обладать химической стойкостью и близким коэффициентом термического расширения с износостойкой составляющей материала. Железная металлическая связка удовлетворяет перечисленным требованиям, что делает материалы на основе системы Ti–B–Fe перспективными для их дальнейшего применения в качестве электродов при нанесении защитных покрытий методом ЭИЛ [10–12].

Получение электродных керамических материалов на основе боридов титана с минимальной пористостью осуществляется методом СВС-экструзии. Благодаря сочетанию процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования материал претерпевает сильные структурные изменения [13]. Ранее был проведен ряд исследований [14, 15] по получению компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe и модифицированию состава небольшим количеством (до 5 мас. %) наноразмерных частиц нитрида алюминия. Было установлено, что модифицирование составов оказывает сильное влияние на



А. В. Болоцкая
E-mail: abolotskaia@mail.ru

размер и морфологию зерен диборида титана. Полученные компактные керамические электродные материалы обладали более высокими показателями микротвердости в сравнении с немодифицированным составом. Установлено, что данное повышение микротвердости связано с образованием новых фаз и уменьшением среднего размера зерна диборида титана.

Цель настоящей работы — получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe с увеличенным содержанием наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходной шихте (до 15 мас. %), а также изучение структуры и свойств полученных материалов и сопоставление полученных результатов с результатами прошлых работ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись стехиометрические порошковые смеси, составы которых приведены в табл. 1.

Наноразмерные частицы AlN, являющиеся модифицирующей добавкой, были получены в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС–Аз) [16–18].

Для приготовления шихтовых смесей выбранных составов порошковые компоненты, предварительно просушенные в сушильном шкафу при 80 °С, дозировали на электронных весах CAS MWP-300 с точностью измерения 0,1 %. Взвешенные порошковые компоненты помещали в барабан шаровой мельницы при соотношении массы шихты и массы размольных шаров 1:3,5. Смешение с частотой вращения барабана 0,56 об/с производили в течении 4 ч при атмосферном давлении и комнатной температуре. После завершения процесса смешения шихту просеивали через сито и снова помещали в сушильный шкаф на 12 ч для удаления остаточной влажности.

Из подготовленной шихты для дальнейших экспериментов прессовали цилиндрические шихтовые заготовки. Прессование шихтовых заготовок проводили в металлической пресс-форме, на гидравлическом прессе с регулируемым уровнем нагрузки. Диаметр заготовок составлял 25 мм, а относительная плотность 0,6. Полученные шихтовые заготовки оборачивали

теплоизоляционным слоем асбестовой ткани толщиной 2 мм, после чего их помещали в сушильный шкаф до проведения экспериментов.

Для прогнозирования поведения материала при проведении СВС-экструзии проводили эксперименты по измерению характеристик горения (температура и скорость) исследуемых составов. Эксперименты проводили на установке, моделирующей условия протекания синтеза в пресс-форме в ходе процесса СВС-экструзии. Вольфрамовой спиралью инициируется горение с неизолированного верхнего торца шихтовой заготовки, возникает фронт горения, который движется к противоположному торцу заготовки и проходит через вольфрам-рениевые термопары (BP5–BP20, $d = 200$ мкм), предварительно погруженные на глубину радиуса заготовки и располагающиеся на фиксированном расстоянии (12 мм) друг от друга. Термопары подключали к 16-канальному АЦП LTR-U1, сигнал с которого обрабатывали на компьютере в режиме реального времени. В момент прохождения фронта горения через термопары сигнал возрастал, а на обработанных температурных профилях появлялись максимумы, по которым и производили оценку температуры и скорости горения.

Получение компактных композиционных электродных материалов проводили методом СВС-экструзии. Суть метода заключается в синтезе материала в режиме горения в металлической пресс-форме с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием и продавливанием еще не остывших, частично пластичных продуктов синтеза через фильеру формообразующей матрицы. После выхода из матрицы с углом конусной части 120° и диаметром выходного отверстия 4 мм материал попадал в кварцевый калибр с внутренним диаметром 4 мм для лучшего обжатия и улучшения качества поверхности.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Оценку количественного фазового состава проводили методом корундовых чисел. На сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP Carl Zeiss анализировали микроструктуру поперечных шлифов. Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450–76 при нагрузке 100 г. Измерение пористости проводили методом гидростатического взвешивания.

Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов

Компонент	Содержание компонента, мас. %	Марка порошка	Содержание основного вещества, мас. %, не менее	Размер частиц основной фракции, мкм
Ti	44–57	ПТОМ-1	98,8	45
B	10–13	Б-99А	99,5	20
Fe	23–30	Р-10	97,0	25
AlN	<23	СВС-Аз	97,0	0,08–0,10

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термопарных измерений характеристик горения изучаемых составов представлены в табл. 2.

В работе [14] проводили сравнение скорости и температуры горения составов без добавления модификатора и с содержанием 3 (5) мас. % AlN. Было установлено, что добавление 3 мас. % наноразмерных частиц нитрида алюминия снижает скорость горения от 16 до 13 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1760–1840 °С. При добавлении в исходную шихту 5 мас. % наноразмерных частиц AlN скорость горения снижается до 9 мм/с, а температура горения понижается до 1730–1780 °С. В настоящей работе было показано, что при добавлении наноразмерных частиц AlN в количестве 10 мас. % скорость горения снижается в 2 раза от 16 до 8 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1625–1720 °С. При добавлении в исходную шихту 15 мас. % AlN скорость горения снижается до 2,5 мм/с, а температура горения снижается до 1475–1520 °С. Снижение температуры и скорости горения составов при добавлении наноразмерных частиц AlN связано с тем, что теплота, выделяемая в ходе химического взаимодействия титана с бором, расходуется на разложение AlN и дальнейшее низкоэкзотермическое или эндотермическое взаимодействие с исходными компонентами и продуктами синтеза. Добавление 23 мас. % AlN является предельно допустимым количеством для протекания процесса СВС изучаемых составов, так как система становится низкоэкзотермичной, а фронт горения становится нестабильным, затухающим. Скорость горения снижается до 1,35 мм/с, при этом температура горения падает до 1390–1450 °С. В связи с низкими характеристиками горения состава, содержащего 23 мас. % AlN, СВС-экструзия не проводилась.

В ходе проведения экспериментов по СВС-экструзии выбранных составов с добавлением 10 и 15 мас. % наноразмерных частиц AlN и по-

Таблица 2. Характеристики горения исследуемых составов*

Состав	Температура, °С	Скорость горения, мм/с
Ti-B-Fe	1830–1900	16,00
(Ti-B-Fe) + 10 мас. % AlN	1625–1720	8,00
(Ti-B-Fe) + 15 мас. % AlN	1475–1520	2,50
(Ti-B-Fe) + 23 мас. % AlN	1390–1450	1,35

* Относительная плотность заготовки 0,6.

сле оптимизации параметров процесса были получены компактные керамические электродные материалы диаметром 4 мм. Максимальная длина полученных образцов для составов, содержащих 10 мас. % наноразмерных частиц AlN, составила 180 мм, содержащих 15 мас. % наноразмерных частиц AlN — 200 мм. Благодаря выдавливанию в кварцевый калибр, полученные образцы имели ровную цилиндрическую форму с отсутствием видимых макротрещин и других поверхностных дефектов.

На рис. 1 показана фотография характерной микроструктуры поперечного сечения и дифрактограмма образца с 10 мас. % AlN. Установлено, что материал состоит из пяти фаз: зерен TiB_2 (темно-серые области) в количестве 37 мас. %, округлых зерен TiN (серые области) содержанием 20 мас. %, а также включений $AlFe_3$ (черные области) в количестве 6 мас. %; доля связки Fe и интерметаллида Fe_2Ti (белые области) составила 37 мас. %.

На рис. 2 показана фотография характерной микроструктуры поперечного сечения и дифрактограмма образца с 15 мас. % AlN. Установлено, что материал состоит из шести фаз. При повышении содержания AlN до 15 мас. % увеличивается содержание основных фаз, мас. %: TiB_2 до 42, TiN до 27, $AlFe_3$ до 12. На долю металлической связки Fe, интерметаллида Fe_2Ti и FeN приходится 19 мас. % фазового состава.

В работе [14] были проведены измерение микротвердости и расчет среднего размера зерна основной фазы TiB_2 без модифицирующих добавок и с 3 (5) мас. % AlN. Полученные интервалы

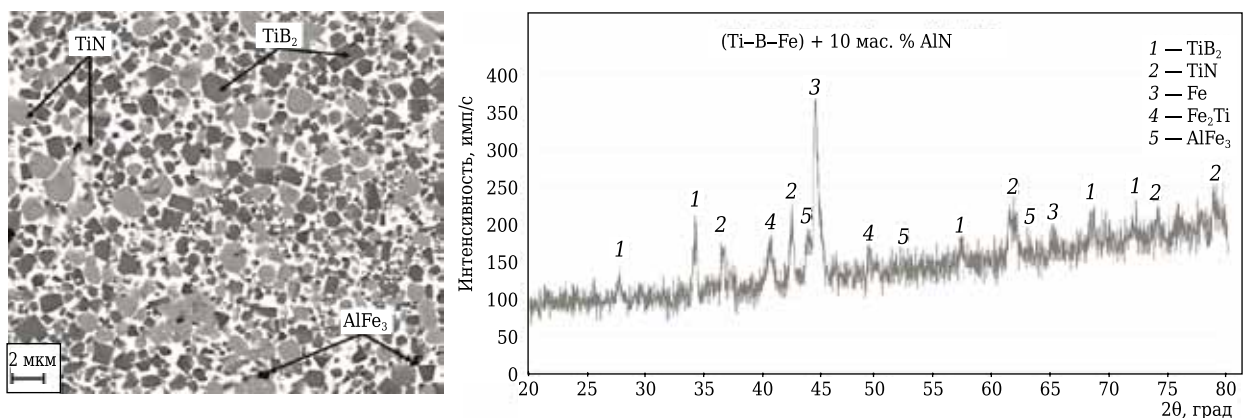


Рис. 1. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца, содержащего 10 мас. % AlN

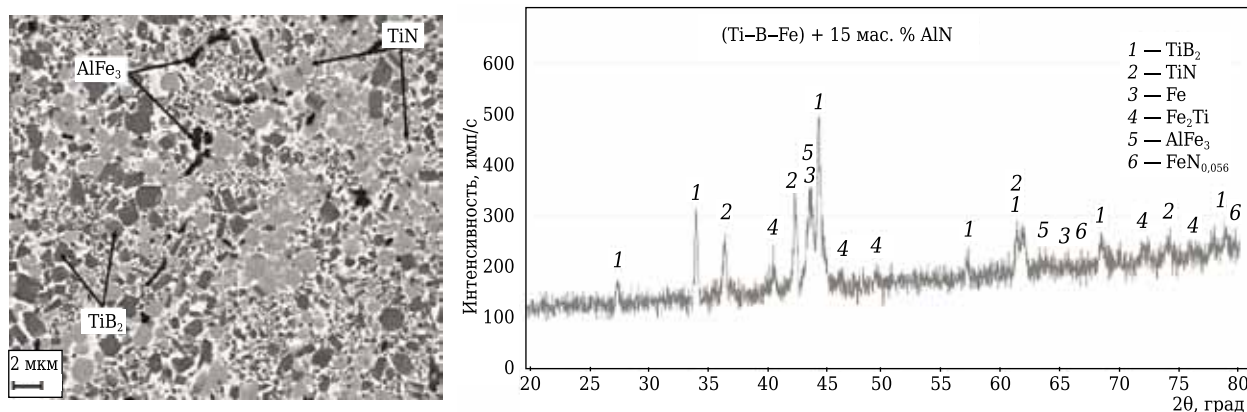


Рис. 2. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца, содержащего 15 мас. % AlN

Таблица 3. Микротвердость и средний размер зерен полученных образцов

Состав	Пористость, %	Микротвердость, кг/мм ²	Интервал размера зерна, мкм	
			TiB ₂	TiN
Ti-B-Fe	2,5–2,8	974–1288	0,50–2,50	0,5–2,0
(Ti-B-Fe) + 10 мас. % AlN	6,8–7,1	1064–1426	0,36–1,60	0,7–2,0
(Ti-B-Fe) + 15 мас. % AlN	7,0–7,2	1018–1426	0,18–1,80	0,36–1,16

значений микротвердости для образцов без добавки AlN составляли 974–1288 кг/мм² при пористости материала 2,5–2,8 %. Средней размер зерна боридной фазы 0,5–2,5 мкм, нитридной фазы 0,5–2 мкм. Для составов с 3 (5) мас. % AlN микротвердость образцов составляла 1114–1426 кг/мм² при пористости материалов 3,5–5 %. Средний размер зерна боридной фазы составлял 0,1–2 мкм, нитридной фазы 1,5–3 мкм.

В настоящей работе установлено, что добавление 10 (15) мас. % AlN не оказывает существенного влияния на показатели микротвердости по сравнению с образцами, модифицированными небольшими добавками наноразмерных частиц AlN. Это можно объяснить тем, что не происходит образования новых фаз, а увеличивается содержание основных фаз без значительного измельчения зеренной структуры. В табл. 3 представлены результаты измерения среднего размера зерен основных фаз и микротвердости полученных образцов. Микротвердость материалов, содержащих 10 (15) мас. % AlN, лежит в интервале 1064–1426 кг/мм². Средний размер зерен боридной фазы составляет 0,36–1,6 мкм, нитридной фазы 0,7–2,0 мкм для состава с 10 мас. % AlN. Для состава с 15 мас. % AlN средний размер зерен боридной фазы составляет 0,18–1,8 мкм, нитридной фазы 0,36–1,16 мкм. Полученные образцы по сравнению с образцами, модифицированными небольшими добавками AlN, обладали повышенной пористостью, составляющей 6,8–7,1 и 7,0–7,2 % для образцов, содержащих 10 и 15 мас. % AlN соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены характеристики горения составов с добавлением (до 23 мас. %) наноразмерных частиц нитрида алюминия. Установлено, что при добавлении 10 мас. % AlN скорость горения снижается в 2 раза от 16 до 8 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1625–1720 °С. При добавлении 15 мас. % AlN скорость горения снижается до 2,5 мм/с, а температура горения снижается до 1475–1520 °С. Добавление 23 мас. % AlN является предельно допустимым для поддержания процесса СВС из-за низкой экзотермичности реакции. Скорость горения — до 1,35 мм/с, при этом температура горения падает до 1390–1450 °С.

Методом СВС-экструзии были получены компактные керамические электродные материалы на основе системы (Ti-B-Fe) + 10 (15) мас. % AlN. Установлено, что модифицирование наноразмерными частицами AlN системы Ti-B-Fe приводит к измельчению зеренной структуры материала и повышает микротвердость материалов на 10 %, по сравнению с материалами без добавок AlN.

Добавление наноразмерных частиц AlN повышает содержание боридной и нитридной фаз в конечном продукте. При добавлении 10 мас. % AlN количество TiB_2 составляет 37 мас. %, а TiN 20 мас. % от общего фазового состава. При увеличении добавки до 15 мас. % содержание TiB_2 увеличивается до 42 мас. %, а TiN до 27 мас. % от общего фазового состава.

Библиографический список

1. Namini, A. S. Microstructure-mechanical properties correlation in spark plasma sintered Ti-4,8 wt. % TiB_2 composites / A. S. Namini, A. Motallebzadeh, B. Nayeibi

- [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2019. — Vol. 223. — P. 789–796.
2. **Нагибин, Г. Е.** Разработка и промышленные испытания композиционного материала на основе TiB_2 для ремонта локальных разрушений подовых блоков электролизера / Г. Е. Нагибин, А. В. Завадяк, И. И. Пузанов [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2019. — № 3. — С. 12–19.
 3. **Liu, Y.** The influence of TiB_2 content on high temperature flexural strength and reliability of the developed titanium carbonitride based ceramic tool material / Y. Liu, C. Huang, B. Zou [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 9. — P. 10356–10361.
 4. **Насакина, Е. О.** Исследование формирования защитного титанового поверхностного слоя при магнетронном распылении в зависимости от геометрии потока / Е. О. Насакина, М. А. Сударчикова, Г. С. Спрыгин [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения. — 2018. — № 7. — С. 294–296.
 5. **Коломейченко, А. В.** Повышение износостойкости металлокерамических покрытий, нанесенных методом карбобродугового упрочнения / А. В. Коломейченко, И. Н. Кравченко, М. Н. Ерофеев [и др.] // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2019. — № 4. — С. 69–74.
 6. **Agzatov, R. D.** Influence of ion nitriding regimes on diffusion processes in titanium alloy Ti–6Al–4V / R. D. Agzatov, A. F. Tagirov, K. N. Ramazanov // Defect and Diffusion Forum. — Trans. Tech. Publications. — 2018. — Vol. 383. — P. 161–166.
 7. **Хорьякова, Н. М.** Перспективы технологии электроискрового легирования деталей автомобилей электроэрозионным медным электродом / Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеева, К. В. Садова // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-2019). — 2019. — С. 370–374.
 8. **Иванов, В. И.** Использование современных ресурсосберегающих методов при изготовлении и ремонте деталей на примере электроискрового легирования (ЭИЛ) / В. И. Иванов, В. А. Денисов, Д. А. Игнатьков // Известия Юго-Западного государственного университета. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 8–20.
 9. **Кудряшов, А. Е.** Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов, Е. А. Репников [и др.] // Нанотехнологии: наука и производство. — 2018. — № 2. — С. 63–66.
 10. **Abbas, S. Z.** Fe– TiB_2 composites produced through casting technique / S. Z. Abbas // Mater. Sci. Technol. — 2020. — Vol. 36, № 3. — P. 299–306.
 11. **Колесникова, К. А.** Композиционные износостойкие покрытия системы Ti–B–Fe, полученные методом электронно-лучевой наплавки в вакууме : автореф. ... дис. канд. наук. — Томск : 2008. — 18 с.
 12. **Бажин, П. М.** Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой / П. М. Бажин, А. М. Столин, Н. Г. Зарипов [и др.] // Электронная обработка материалов. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 1–8.
 13. **Бажин, П. М.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом / П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Мухеев [и др.] // ДАН. — 2017. — Т. 473, № 5. — С. 568–571.
 14. **Bolotskaia, A. V.** The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti–B–Fe system obtained by SHS-extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Lett. Mater. — 2020. — Vol. 10, № 1. — P. 43–47.
 15. **Bolotskaia, A. V.** The influence of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition, and properties of TiB/Ti-based materials obtained by SHS extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Inorg. Mater. Appl. Res. — 2019. — Vol. 10, № 5. — P. 1191–1195.
 16. **Shiganova, L. A.** The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium-containing salt / L. A. Shiganova, G. V. Bichurov, A. P. Amosov [et al.] // Russ. J. Non-Ferr. Met. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 91–95.
 17. **Amosov, A. P.** Self-propagating high-temperature synthesis of an aluminum nitride nanopowder from a $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + n\text{Al}$ powder mixture / A. P. Amosov, Yu. V. Titova, D. A. Maidan [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. — 2016. — Vol. 61, № 10. — P. 1225–1234.
 18. **Amosov, A. P.** Azide-based technologies / A. P. Amosov, G. V. Bichurov // Concise Encyclopedia of SHS. — Elsevier. — 2017. — P. 24–26. ■

Получено 24.04.20

© А. В. Болоцкая,
М. В. Мухеев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

12–16 октября 2020 г.

г. Цзинань, Китай

<https://icsoba.org/>

Д. ф.-м. н. **Н. А. Дрокин**^{1,2}, д. т. н. **В. С. Кийко**³ (✉), **А. В. Павлов**⁴, **А. И. Малкин**³

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

² ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, Россия

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

⁴ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

УДК 661.845:666.3

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ БТ-30

Методом измерения полного комплексного сопротивления (импеданса) изучены электрофизические характеристики (BeO + TiO₂)-керамики, модифицированной микро- и наночастицами TiO₂ в количестве 30 мас. % (БТ-30). Определена дисперсия действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц и температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Большие значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот характерны для структурно неоднородных материалов из-за накопления электрических зарядов на поверхности и внутри микроструктур. Впервые обнаружены два процесса диэлектрической релаксации, связанные с электрической проводимостью в объеме и по поверхности керамики. Рост проводимости с возрастанием частоты СВЧ-поля выше 1 МГц объясняется появлением релаксационной компоненты тока. Определена энергия активации статического сопротивления образцов керамики в зависимости от обратной температуры, которая мало зависит от массового содержания наночастиц TiO₂ и изменяется в диапазоне 0,024–0,10 эВ. Это также подтверждает существование двух независимых процессов проводимости, слабо зависящих от содержания наночастиц в составе керамики. При помещении такой керамики в высокочастотное электрическое поле образуются пространственные заряды, поле которых способствует созданию дополнительной поляризации и диэлектрических потерь.

Ключевые слова: (BeO + TiO₂)-керамика, электрофизические свойства, энергия активации электросопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на смену металлам и сплавам все чаще приходят огнеупорные керамические материалы, которые обладают не только жаростойкостью и высокой прочностью, но и особыми электрофизическими свойствами [1, 2], что способствует их широкому применению в электронной технике. К такой керамике относится и оксид бериллия, действительная диэлектрическая проницаемость ϵ' которого составляет 6,9–7,5, $\tan \delta \approx 3 \cdot 10^{-4}$ на частоте $f = 1$ МГц. При добавлении в состав керамики микро- и наночастиц TiO₂ ϵ' и электропроводность σ при соответствующей термообработке в восстановительной

атмосфере могут значительно изменяться [2–8]. В то же время изменяются и диэлектрические потери, что открывает широкие возможности ее использования в радио- и СВЧ-диапазонах длин волн [2–8]. Особый интерес представляет BeO-керамика с введением в ее состав оптимального количества микропорошка TiO₂ (30 мас. %) БТ-30. В настоящее время она используется в приборах электронной техники большой мощности в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения [2–8]. Физико-химическая интерпретация существования проводящего пространства в объеме (BeO + TiO₂)-керамики и на границе электрод – проводник, в которых перемещаются и локализуются носители заряда, а также природа проводимости пока не ясны [9]. Детального представления о процессах электрической поляризации и специфической релаксации пространственных зарядов, которые способны накапливаться на границах отдельных микроструктур, не существует.



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

Работа посвящена экспериментальному изучению поведения электрофизических характеристик (BeO + TiO₂)-керамики, модифицированной микро- и наночастицами TiO₂, с изменением температуры и частоты. Исследования проводили в интервале от +25 до -194 °С в диапазоне частот электрического поля 100 Гц–100 МГц методом измерения полного комплексного сопротивления ($Z = Z' - iZ''$ (импеданса)) измерительной ячейки, изготовленной в виде плоского конденсатора, заполненного (BeO + TiO₂)-керамикой. Измерение частотных зависимостей импеданса образцов проводили на анализаторе цепей Agilent E5061B.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы получали путем спекания керамики при 1530 °С [2–6, 9] с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Экспериментально установлено, что оптимальным режимом термообработки образцов в водороде с добавкой микро- и нанопорошка TiO₂ является температура 800 °С и длительность процесса 1,0–1,5 ч. После такой обработки образцы приобретали темно-серый цвет. Расход водорода составлял 1200±50 л/ч при давлении 30–50 мм вод. ст. Образцы (BeO + TiO₂)-керамики получали, исходя из соотношения: 70 мас. % BeO и 30 мас. % порошка TiO₂, состоящего из микро- и нанопорошка. При этом добавки нанопорошка изменяли в пределах 0,1–2,0 мас. %, остальное составлял микропорошок TiO₂ (см. таблицу), состоящий из агломерированных частиц размером от 5 до 45 нм.

Установлено, что керамика серий 1–5 обладала электропроводностью на постоянном токе при комнатной температуре. Исключение составляли образцы серии 6, имеющие диэлектрические свойства. Этот факт является труднообъяснимым. В дальнейшем планируется более подробно исследовать этот вопрос.

ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ МИКРОПОРОШКА TiO₂

Рассмотрим вначале импедансные и электрофизические характеристики образца бериллиевой керамики с добавлением только микропорошка TiO₂ в количестве 30 мас. % (образец серии 1). На рис. 1 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент импеданса

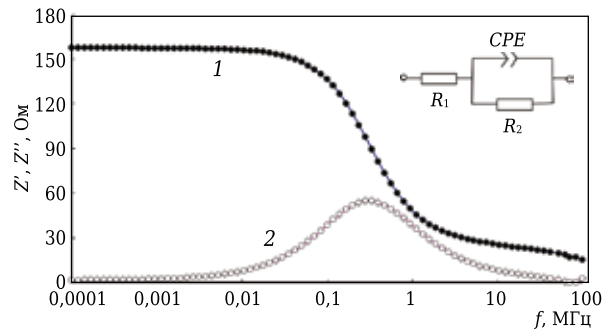


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент импеданса $Z'(f)$ и $Z''(f)$ и модель эквивалентной электрической схемы (на вставке) образцов серии 1

при комнатной температуре в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц.

Такой вид импедансного спектра обычно возникает в диэлектриках, которые предварительно можно сопоставить с простой электрической схемой, содержащей емкость C и параллельно с ней включенный резистор R^2 (см. рис. 1 на вставке). Резистор моделирует сопротивление образца серии 1 и электрические потери. Установлены численные результаты такого моделирования. Этот образец в измерительной ячейке обладает сопротивлением R_2 160 Ом (с учетом сопротивления контакта R_1). Емкость ячейки с образцом $C = 3 \cdot 10^{-9}$ Ф. Для этих значений время релаксации импеданса $\tau = 4,8 \cdot 10^{-7}$ с и частота релаксации $f = 3,26 \cdot 10^5$ Гц соответствует максимуму на частотной зависимости $Z''(f)$.

Для рассматриваемых образцов возникла необходимость введения дополнительного сопротивления R_1 (15 Ом), которое включено на входе электрической схемы последовательно с RC-цепью (см. рис. 1 на вставке). Это сопротивление возникает в области между металлическим электродом и поверхностью образца. Величина сопротивления R_1 , как правило, зависит от структуры и чистоты поверхности, наличия адсорбированной влаги или иных загрязнений и от качества прижима или прикатки контакта из индиевой фольги. Следует отметить, что переходное сопротивление R_1 в области низких частот лишь немного увеличивает статическое сопротивление образца, однако в области высоких частот, когда реактивное сопротивление

Состав и свойства BeO-керамики с добавками порошка TiO₂

Серия образцов	Состав керамики	Плотность, г/см ³	Наличие электропроводности
1	BeO + 30 мас. % TiO ₂ (мкм)	3,20	Проводник
2	BeO + 29,9 мас. % TiO ₂ (мкм) + 0,1 мас. % TiO ₂ (нм)	3,18	Проводник
3	BeO + 29,5 мас. % TiO ₂ (мкм) + 0,5 мас. % TiO ₂ (нм)	3,19	Проводник
4	BeO + 29,0 мас. % TiO ₂ (мкм) + 1,0 мас. % TiO ₂ (нм)	3,21	Проводник
5	BeO + 28,5 мас. % TiO ₂ (мкм) + 1,5 мас. % TiO ₂ (нм)	3,22	Проводник
6	BeO + 28,0 мас. % TiO ₂ (мкм) + 2,0 мас. % TiO ₂ (нм)	3,20	Диэлектрик

емкости образца существенно уменьшается, основное падение напряжения происходит на сопротивлении R_1 . Это приводит к уменьшению фазового угла, который даже может изменить знак и приводить к искажению диэлектрических характеристик.

Простая RC эквивалентная схема обычно служит лишь для предварительного анализа образцов. Для более точной аппроксимации эксперимента часто возникает необходимость использования более сложных эквивалентных схем. Для данного образца обычная емкость C заменяется на специальный частотно-зависимый (CPE₁) элемент с начальной емкостью $P_1 = 3,52 \cdot 10^{-8}$ Ф и ее относительным изменением по частоте $n_1 \approx 0,84$ (вставка на рис. 1). Так как эта емкость обладает частотной зависимостью, это означает наличие дисперсии ε . Частотные зависимости ε и удельной σ для керамики ВеО + 30 мас. % TiO₂ (мкм) показаны на рис. 2.

Действительная и мнимая компоненты ε на низких частотах аномально возрастают, что объясняется накоплением зарядов около электродов или на границах микрокристаллов. С повышением частоты происходит немонотонное уменьшение ε до величины $\varepsilon' = 34\text{--}35$ на частоте $f = 100$ МГц. Мнимая компонента ε'' также уменьшается с ростом частоты, но остается достаточно большой по величине ($\varepsilon'' \geq 100$). Тангенс угла потерь $\tan \delta$ этого образца на частоте 100 МГц не опускается ниже 2. Возрастание ε' в области высоких частот обычно связывают либо с наличием прыжковой

проводимости, либо с запаздыванием смещения носителей заряда внутри проводящих структур. В этом случае возникает дополнительная активная проводимость релаксационного типа.

Исследуемый образец серии 1 с введенными микрочастицами TiO₂ обладает достаточно большой ε даже на высоких частотах и проводимостью, которая, вероятно, возникает в межкристаллитных прослойках. Эта проводимость может быть обусловлена обменом валентными электронами между существующими оксидными фазами титана. В такой керамике с микрочастицами TiO₂ могут существовать и отдельные проводящие макроскопические области, чередующиеся с диэлектрическими участками. В этом случае возникающая поляризация на границах этих областей также может являться источником аномального увеличения компонент диэлектрической проницаемости, особенно на низких частотах. Это говорит о том, что прыжковый механизм проводимости, связанный с обменом электронами между локализованными состояниями ионов $Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$, осуществляется как в объеме кристаллитов, так и в межкристаллитных прослойках. Наблюдаемые сравнительно большие значения компонент диэлектрической проницаемости в области низких частот обусловлены миграционной поляризацией керамики, связанной с накоплением заряженных частиц на границах раздела между кристаллитами и на существующих дефектах поликристаллической структуры [9].

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИМПЕДАНСА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ СЕРИИ 1

Электрофизические свойства исследуемой керамики сильно зависят от температуры, в частности, при охлаждении быстро растет электросопротивление керамики [2, 3]. Для определения активационных процессов проводимости и дисперсии ε образцов керамики ВеО + 30 мас. % TiO₂ (мкм) впервые были проведены измерения спектров импеданса в диапазоне от +25 до -194 °С. На рис. 3 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент импеданса рассматриваемого образца серии 1, полученные при охлаждении до -100 °С.

При данной температуре Z' увеличилась до 2,75 кОм, а R_1 уменьшилось до 1 Ом, f_1 понизилась до значения $2,5 \cdot 10^4$ Гц. На Z'' отчетливо проявилась вторая область диэлектрической релаксации на частоте $f_1 = 3,7 \cdot 10^6$ Гц (см. рис. 3).

Схемотехническое моделирование такого поведения компонент импеданса в данном случае потребовало усложнения эквивалентной электрической схемы. Наиболее вероятная модель импеданса при данной температуре показана на рис. 3 (см. вставку). Для моделирования выявленных двух релаксационных процессов в эквивалентную схему, содержащую элемент CPE₁

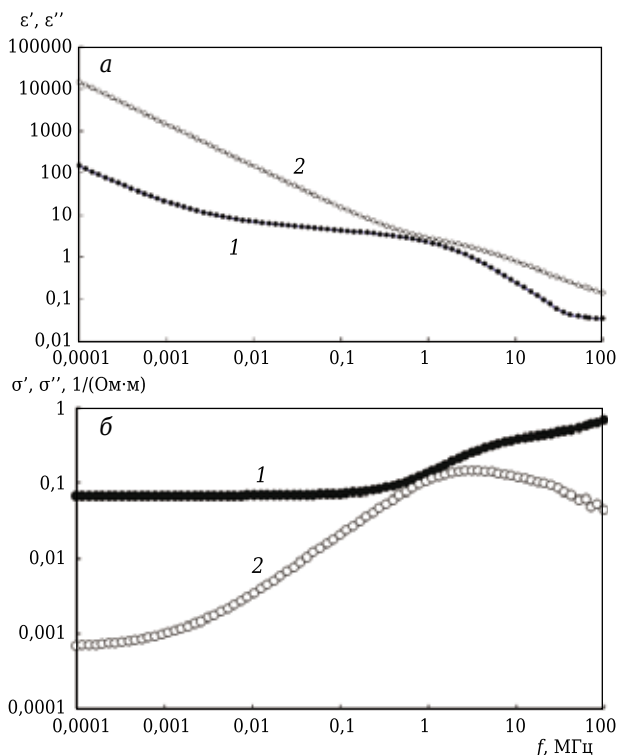


Рис. 2. Частотные зависимости образца серии 1: а — $\varepsilon'(f)$ (1) и $\varepsilon''(f)$ (2); б — $\sigma'(f)$ (1) и $\sigma''(f)$ (2)

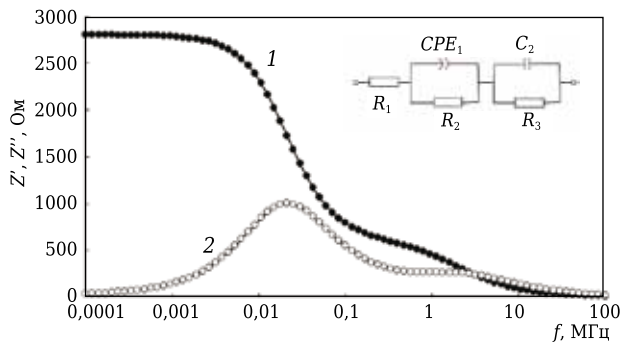


Рис. 3. Частотные зависимости действительной $Z'(f)$ (1) и мнимой $Z''(f)$ (2) компонент импеданса и модель эквивалентной электрической схемы (на вставке) для образцов серии 1 при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

и сопротивление R_2 , добавлено дополнительное звено, состоящее из параллельно включенной емкости $C_1 = 3,28 \cdot 10^{-10}$ Ф и резистора R_3 .

Переходное сопротивление контакта $R_1 = 8$ Ом имеет немного большее значение по сравнению со значением при комнатной температуре, а сопротивления R_2 и R_3 в сумме показывают общее сопротивление керамики ($\approx 2,7$ кОм). Элемент CPE_1 с показателем степени $n = 0,79$ по-прежнему соответствует частотно-зависимой емкости, а дополнительная емкость второго звена $C_1 = 3,28 \cdot 10^{-10}$ Ф и резистор $R_3 = 2093$ Ом определяют время высокочастотной релаксации $\tau = C_1 \cdot R_3 = 6,87 \cdot 10^{-7}$ с, что соответствует частоте релаксации $f = 3,7 \cdot 10^6$ Гц. При дальнейшем понижении температуры до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ оба релаксационных максимума равномерно смещаются в область низких частот (рис. 4).

При этой температуре Z' увеличилась до 76 кОм, а R_1 осталось неизменным (8 Ом). Оба релаксационных максимума сдвинулись в область низких частот $f_1 = 1,4 \cdot 10^3$ и $f_2 = 5,5 \cdot 10^4$ Гц. На рис. 5 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент ε и σ , полученные при охлаждении образца до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Действительная компонента ε' на низких частотах так же, как и при комнатной температуре, достигает огромных значений, но на высоких частотах ε' уменьшается до 60 (см. рис. 5, а). При этом действительная и мнимая компоненты проводимости немонотонно возрастают с ростом частоты (см. рис. 5, б). На низкой частоте $f = 100$ Гц при понижении температуры от комнатной до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение действительной компоненты проводимости σ' уменьшается по сравнению со значением при комнатной температуре приблизительно на 3 порядка. На рис. 6 показана температурная зависимость измеренного на частоте 100 Гц статического сопротивления R данной керамики в логарифмических координатах в зависимости от обратной температуры и определено изменение энергии активации E_a .

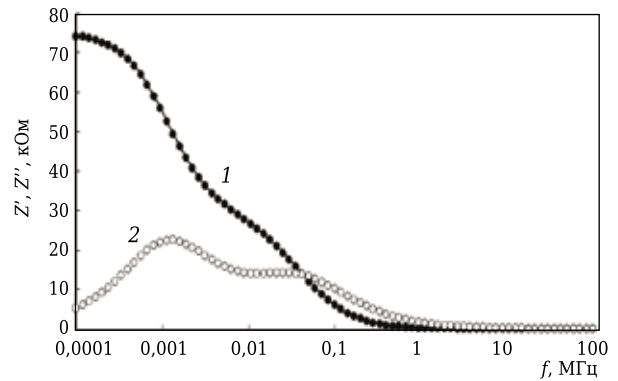


Рис. 4. Частотные зависимости $Z'(f)$ (1) и $Z''(f)$ (2) для образца серии 1 при $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$

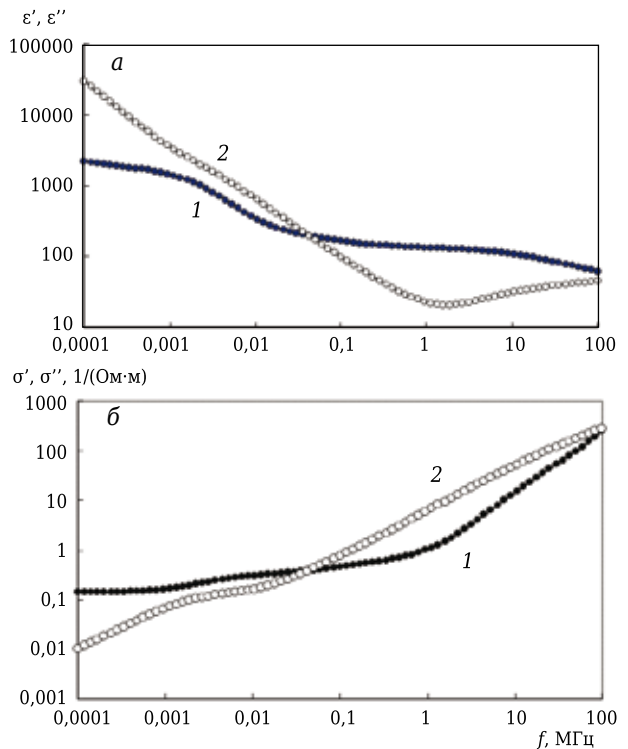


Рис. 5. Частотные зависимости образца серии 1 при $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$: а — $\varepsilon'(f)$ (1) и $\varepsilon''(f)$ (2); б — $\sigma'(f)$ (1) и $\sigma''(f)$ (2)

При температурах в интервале от $+25$ до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ энергия активации изменяется от 0,095 до 0,024 эВ. Это говорит о существовании в этой керамике двух механизмов переноса носителей зарядов, один из которых может быть связан с обменом валентными электронами между кластерами с оксидными фазами титана, а другой, активационный процесс переноса зарядов, может происходить, например, по поверхности образца. Несмотря на то, что с понижением температуры частотные зависимости импеданса сильно изменяются, они по-прежнему аппроксимируются двухзвенной электрической схемой. Неоднородная поликристаллическая структура в керамике, обладающая, как правило, различными дефектами, оказывает су-

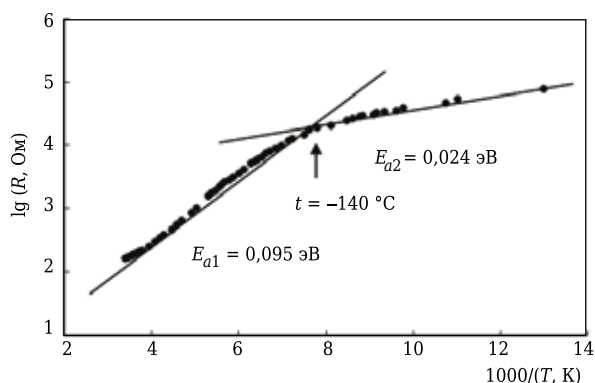


Рис. 6. Зависимость логарифма статического сопротивления и энергии активации образцов керамики серии 1 от обратной температуры

шественное влияние не только на частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, но и на частотные зависимости комплексной удельной проводимости.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ИМПЕДАНСНЫЕ СПЕКТРЫ КЕРАМИКИ БТ-30

Рассмотрим электрофизические характеристики бериллиевой керамики, в которую в качестве примеси вводили микрочастицы и наночастицы TiO_2 , составляющие в сумме 30 мас. % (образцы серий 2–6). Предварительные измерения импеданса керамических образцов с использованием не только индиевых, но и других металлических контактов показали, что электрическое сопротивление образцов изменялось в процессе измерений как на постоянном, так и на переменном токе. Для удаления адсорбированной на поверхности влаги образцы выдерживали при повышенных температурах (50–60 °C). Также проводили тренировки образцов в электрическом поле и чистку их поверхности микропорошком. Установлено, что поверхностное сопротивление образцов может изменяться в зависимости от многих факторов: типа металлических контактов и способа их нанесения на поверхность, технологии получения, неравномерности распределе-

ния восстановленных фаз TiO_2 и распределения микрокристаллов BeO и TiO_2 , имеющих различные размеры. Сопротивление образцов серий 2–5 уменьшалось при выдержке на воздухе при комнатной температуре. Это может быть связано с адсорбцией на их поверхностях полярных молекул и радикалов, обусловленной наличием у BeO и TiO_2 пьезо- и пьезоэлектрических свойств. Исключение составляют образцы серии 6, сопротивление которых, наоборот, увеличилось. После различных манипуляций сопротивление образцов серий 2–5 находилось в пределах 50–100 Ом. Результаты измерений частотной зависимости сопротивления на образце серии 2 показаны на рис. 7.

Активная компонента проводимости $\sigma'(f)$ почти не имеет дисперсии и лишь на частотах $f > 1$ МГц немного возрастает. Приблизительно такие же частотные зависимости проводимости установились и у образцов серий 4, 5. Их диэлектрическая проницаемость искажена сравнительно высокой проводимостью. Образцы серии 3 оставались относительно высокоомными (около 800 Ом).

На рис. 8 показаны результаты импедансных измерений образцов серии 6 с содержанием 2,0 мас. % микропорошка TiO_2 . После чистки, сушки и других манипуляций с поверхностью их сквозное сопротивление не снизилось меньше 1,2 кОм.

Даже при комнатной температуре $Z''(f)$ образцы серии 6 имеют два хорошо выраженных максимума на частотах $f_1 = 1,5 \cdot 10^5$ Гц и $f_2 = 2 \cdot 10^6$ Гц, что также указывает на существование двух процессов проводимости данного образца.

На рис. 9 показана температурная зависимость измеренного на частоте 100 Гц статического сопротивления R образцов серии 6 в логарифмических координатах в зависимости от обратной температуры, а также определено изменение энергии активации.

Полученные значения энергии активации близки по величине к значениям образцов серии 1, в которых TiO_2 в количестве 30 мас. % полностью состоял из микропорошка. Смена энергии акти-

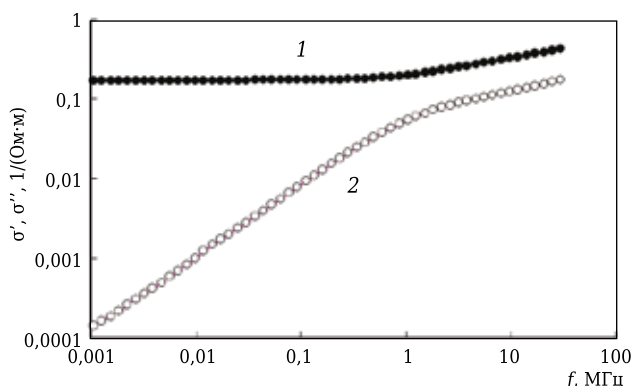


Рис. 7. Частотная зависимость σ' (1) и σ'' (2) образца серии 2

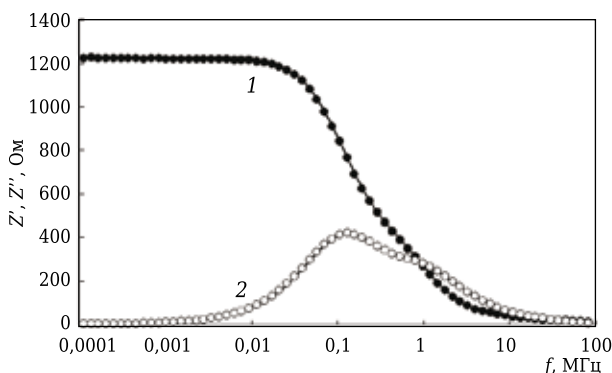


Рис. 8. Частотная зависимость $Z'(f)$ (1) и $Z''(f)$ (2) для образца серии 6 при +25 °C

вазии также происходит при температуре около -130 °С. Наночастицы TiO_2 могут не принимать непосредственного участия в проводимости, но они стимулируют или, наоборот, подавляют обмен электронами между различными по валентности ионами титана. Приблизительно такой же по величине энергией активации электросопротивления обладают и более проводящие образцы керамики серий 3–5.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -КЕРАМИКИ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОКСИДОВ BeO И TiO_2

$(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамику в настоящее время используют в электронной технике как материал — поглотитель рассеянного СВЧ-электромагнитного излучения. Для поглощения излучения и возникновения электропроводящей фазы внутри керамики проводят восстановительные обжиги [2–9]. При этом процесс восстановления осуществляют в неравновесных условиях в вакууме, в восстановительной атмосфере, включающей газы CO и H_2 . Ионы титана в процессе термообработки $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики могут находиться, вероятно, в двух-, трех- и четырехвалентном состояниях. Это способствует возникновению электронного обмена между локализованными состояниями ионов $\text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$. Как известно, в системе $\text{Ti}-\text{O}$ основными конденсированными фазами являются пять оксидов, наиболее тугоплавким из которых является TiO_2 с температурой плавления 1912 °С. Для остальных оксидов она составляет 1837 (Ti_2O_3), 1777 (Ti_3O_5), 1757 (TiO) и 1687 °С (Ti_4O_7). В процессе спекания при 1530 °С и обработки в восстановительной атмосфере в $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике могут образовываться твердые растворы ($\text{TiO}_2 + \text{TiO} + \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{O}_3$ и др.), представляющие собой конденсированную, жидкую и газообразную фазы на основе TiO_2 и, вероятно, BeO . Массовая доля наиболее термически стабильного TiO_2 в керамике во всем диапазоне температур остается преобладающей.

В $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике с помощью электронной микроскопии обнаружено существование твердой фазы TiO_2 и жидкого раствора [2–6, 9], растекающегося при определенной температуре по поверхности BeO микрокристаллов, вероятно представляющего собой смесь оксидов как компонентов раствора $\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{TiO} + \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{O}_3$. Таким образом, конденсированная среда, образующаяся при нагревании TiO_2 в восстановительной атмосфере, не является только исходным оксидом TiO_2 в твердом или жидком состояниях. В настоящее время детально не установлены химические превращения, протекающие в условиях высокотемпературного синтеза $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики, а также состав

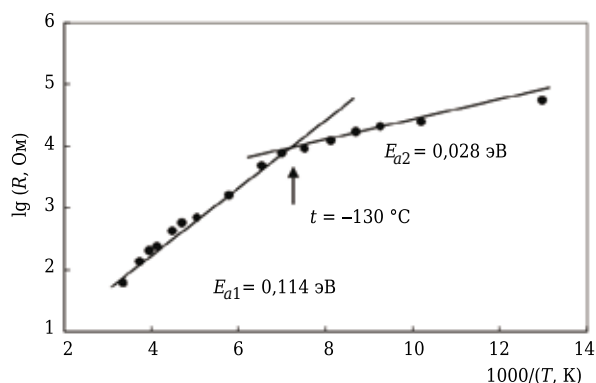


Рис. 9. Зависимость логарифма статического сопротивления и энергии активации образца керамики серии 6 от обратной температуры

вы конденсированной среды и газовой фазы при нагревании $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ в восстановительной атмосфере.

Рентгенофазовым методом установлено, что в образцах $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики наряду с рефлексами от кристаллической структуры BeO фиксируются дифракционные пики TiO_2 , соответствующие кристаллическим модификациям рутила и анатаза, а также фон в области малых углов, указывающий на некоторое количество аморфной фазы. Наличие низкотемпературной модификации TiO_2 после термообработки образцов керамики выше 900 °С, вероятно, связано с образованием твердых растворов на основе TiO_2 , имеющих структуру, близкую к модификации анатаза. Кроме того, зафиксированы слабые рефлексы, соответствующие, вероятно, карбиду титана и другим фазам, которые идентифицировать пока не удается.

На оптическом микроскопе в составе $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики зафиксировано несколько фаз, отвечающих кристаллическим модификациям оксида бериллия, диоксида и карбида титана, стеклу, а также неизвестным фазам в сравнительно малом количестве [2, 3].

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в составе $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики после термообработки в восстановительной среде при -196 °С без облучения рентгеновским излучением зафиксирован электронный сигнал, соответствующий иону Ti^{3+} со следующими параметрами спинового гамильтониана: $g = 1,940 \pm 0,05$; и $\Delta H = (115 \pm 0,5)$ Гс [2, 3, 10]. Ионы Ti^{2+} и Ti^{4+} методом ЭПР не регистрируются. При нагревании керамических образцов в области от -196 до ~ -140 °С сигнал ЭПР исчезал. Широкие и интенсивные сигналы ЭПР от ионов Ti^{3+} при -196 °С у образцов керамики $\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2 (мкм), вероятно, связаны с образованием на поверхности BeO и зерен TiO_2 кластеров типа $\text{Ti}^{3+}-\text{O}_2-\text{Ti}^{3+}$, у которых имеется сильное обменное взаимодействие между ионами Ti^{3+} . Возможно также образование кластеров типа

$Ti^{3+}-O_2-Ti^{4+}$, где обменное взаимодействие несколько меньше. Исчезновение сигнала ЭПР от ионов Ti^{3+} примерно при $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ совпадало с изменением энергии активации электросопротивления в процессе нагревания образцов керамики в диапазоне от -196 до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 6, 9). Перегиб на зависимостях энергии активации электросопротивления от температуры примерно при $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, вероятно, связан с разупорядочением структуры $(BeO + TiO_2)$ -керамики и сопровождается наличием скрытого фазового перехода [2, 10–12]. Дополнительная прокалка на воздухе (при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводила к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР и к его уширению (ΔH до 170 Гс). Процесс восстановления TiO_2 (когда валентность изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$) сопровождается увеличением электропроводности и окрашивания $(BeO + TiO)$ -керамики в более темный цвет [2, 3].

Степень восстановления TiO_2 в BeO -керамике связана с величиной диэлектрических потерь. Отклонение TiO_2 от стехиометрического состава ведет к сильному изменению его электрофизических свойств (см. рис. 1–5, 7–9). В диапазоне от -196 до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ была исследована температурная зависимость электросопротивления образцов $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм). Такая зависимость характерна для полупроводникового (с n -типом проводимости) восстановленного TiO_2 . При температуре, близкой к комнатной, электросопротивление керамики $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм) значительно уменьшается (примерно в 1000 раз) по сравнению с электросопротивлением при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2, 3].

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в керамике $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм) + C с неконтролируемой примесью углерода после термообработки в восстановительной атмосфере обнаружены микроскопические области, которые сильно различались по величине подзарядки поверхности [11]. Анализ фотоэлектронных спектров керамики $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм) + C показал, что в спектрах имеются две составляющие электронных пиков $Be1s$, $C1s$, $Ti2p$, сдвинутые на шкале энергий друг относительно друга примерно на $3,8\text{ эВ}$. Эти составляющие отвечают одинаковым химическим формам Be , C и Ti , но располагаются на разных участках поверхности микроструктур BeO и TiO_2 с индивидуальной зарядкой. Одни формы Be , C и Ti принадлежат поверхности микроструктур с хорошей проводимостью, другие участки обладают высокими диэлектрическими свойствами. Таким образом, $(BeO + TiO_2)$ -керамика обладает большой разупорядоченностью структуры. Установлено, что на участках керамики с повышенной проводимостью содержание Ti существенно выше, чем Be . Согласно данным РФЭС, примерно по-

ловиной атомов Ti в форме его оксида входит в состав проводящей фазы, которая включает также около $10\text{--}20\text{ ат. \% } Be$ в виде BeO . Характерным для керамики $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм) является образование проводящих областей на поверхности микроструктур BeO и TiO_2 , обладающих диэлектрическими свойствами, на которых, вероятно, располагаются слои восстановленного TiO_2 , образующие электропроводящие поверхности. Наличие таких фаз приводит к изменению характера электропроводности керамики $BeO + 30\text{ мас. \% } TiO_2$ (мкм) [2, 3, 9, 11]. Внешнее электрическое поле при движении электрических зарядов в керамике может приводить к их накоплению на дефектах структуры, границах, включениях, неоднородностях, дислокациях, примесях, восстановленных слоях оксидов, ионных вакансиях, кластерах на поверхности микроструктур BeO и TiO_2 . Это сопровождается, вероятно, возникновением объемно-зарядной поляризации, характерной для слоистых или содержащих различные включения диэлектриков. В $(BeO + TiO_2)$ -керамике может возникать также миграционная поляризация, которая наблюдается в неоднородных диэлектриках, имеющих проводящие включения с различной электрической проводимостью [1]. Признаком ее существования является аномально большое возрастание действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, наблюдаемое в области низких частот (см. рис. 2, 5). С увеличением частоты свыше 1 МГц значения диэлектрической проницаемости у образцов $(BeO + TiO_2)$ -керамики с добавлением порошка TiO_2 , имеющего как микро-, так и наноразмеры, уменьшаются. В этом случае диэлектрическая проницаемость керамики во многом обусловлена только поляризацией ее кристаллической структуры. При этом значения удельной проводимости в данном частотном диапазоне, наоборот, значительно увеличиваются (см. рис. 2, 5, 7).

Оксиды Be и Ti относятся к сегнетопирозлектрикам, обладают спонтанной поляризацией и характеризуются наличием у них доменной структуры [2, 3, 10, 12]. В случае неоднородной структуры керамики может происходить накопление заряда и перераспределение электрического поля на границах раздела зерен BeO и TiO_2 . Таким образом, $(BeO + TiO_2)$ -керамика — это неоднородный диэлектрик, содержащий полярные и заряженные группы или полупроводниковые слои в своей структуре. При помещении такой керамики в высокочастотное электрическое поле свободные заряды и кластеры смещаются и концентрируются на граничных слоях микроструктур BeO и TiO_2 , образуя пространственные заряды, поле которых способствует образованию различных видов поляризационных явлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы керамики БТ-30 с добавкой микро- и наночастиц TiO_2 (в сумме 30 мас. %). Содержание нанопорошка в $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике изменялось от 0,1 до 2,0 мас. %. Определена дисперсия действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц и температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Кластерная структура $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики отражается на значениях частотных характеристик ϵ и σ . Большие значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот характерны для структурно неоднородных материалов из-за накопления электрических зарядов на поверхности и внутри микрокристаллов. Такая закономерность связана с поляризацией проводящих микро- и нанокластеров, находящихся в керамике. Рост проводимости с возрастанием частоты СВЧ-поля выше 1 МГц объясняется появлением релаксационной компоненты тока. Импедансные спектры керамики моделировали соответствующими эквивалентными схемами, на основе

которых обсуждали вероятные механизмы электрической поляризации и проводимости. Впервые обнаружены два процесса диэлектрической релаксации, связанные с электрической проводимостью в объеме и по поверхности керамики. Определена энергия активации E_a статического электросопротивления образцов керамики, которая также мало зависит от массового содержания наночастиц TiO_2 и меняется в зависимости от температуры в диапазоне от 0,024 до 0,10 эВ. Это также подтверждает существование двух независимых процессов проводимости, слабо зависящих от содержания наночастиц в составе керамики. Установлено, что при подготовке образцов к измерениям существенную роль играет состояние их поверхности. Выдержка образцов серий 2–5 на воздухе при комнатной температуре показала, что их электропроводность увеличивалась. Это может быть связано с адсорбцией на поверхности керамики полярных молекул и радикалов, обусловленной наличием у BeO и TiO_2 пьезо- и пирозлектрических свойств.

Библиографический список

1. **Беляев, Б. А.** Исследование электрофизических характеристик катион-замещенной керамики гексаалюмината бария методом импедансной спектроскопии / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин, В. А. Полубояринов // ФТТ. — 2018. — Т. 60, вып. 2. — С. 266–275.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Куйко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Куйко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
4. **Kiiko, V. S.** Microstructure and electric conductivity of composite $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.
5. **Куйко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики / В. С. Куйко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.
6. **Kiiko, V. S.** Composite $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramic for electronic engineering and other fields of technology / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 57, № 6. — P. 423–426.
7. **Куйко, В. С.** Композиционная $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамика для электронной и других областей техники / В. С. Куйко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
8. **Kiiko, V. S.** Production and thermophysical properties of BeO -ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov, V. A. Bykov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 616–622.
9. **Куйко, В. С.** Получение и теплофизические свойства BeO -керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана / В. С. Куйко, А. В. Павлов, В. А. Быков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 57–63.

10. **Вайснаур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайснаур, В. С. Куйко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
11. **Куйко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO -керамики в электронной технике / В. С. Куйко, В. Я. Вайснаур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
12. **Lepeshev, A. A.** Features of the preparation and study of electrophysical characteristics $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramics by Impedance spectroscopy / A. A. Lepeshev, A. V. Pavlov, N. A. Drokin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 3. — P. 309–317.
13. **Лепешев, А. А.** Особенности получения и исследование электрофизических характеристик $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики методом импедансной спектроскопии / А. А. Лепешев, А. В. Павлов, Н. А. Дрокин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 55–63.
14. **Куйко, В. С.** Аномальные свойства BeO и керамики на его основе / В. С. Куйко // Неорг. материалы. — 2001. — Т. 37, № 11. — С. 1397–1401.
15. **Куйко, В. С.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: $\text{BeO-TiO}_2\text{-C}$ / В. С. Куйко, М. В. Кузнецов, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21.
16. **Мазуренко, В. Г.** Динамика решетки и аномальные физические свойства оксида бериллия : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1981. — 22 с. ■

Получено 18.05.20

© Н. А. Дрокин, В. С. Куйко,
А. В. Павлов, А. И. Малкин, 2020 г.

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

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

УДК 666.3.004.9

ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ШЛИФОВАННОЙ КЕРАМИКИ

Приведены основные положения компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики. Они базируются на двух расчетных схемах, математической модели, алгоритмах решения задач стационарной и неуставившейся термоупругости, автоматизированной системы термочностных расчетов и методике расчета горизонтальных и вертикальных перемещений, температуры, напряжений и интенсивности напряжений с использованием метода контрольных точек.

Ключевые слова: компьютерная инженерия, керамика, поверхностный слой (ПС), расчетная схема, математическая модель, стационарная и неуставившаяся термоупругость, термочностной расчет.

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение стоимости и времени вывода научного продукта на рынок способно обеспечить компьютерное моделирование за счет сужения области поиска на начальном этапе исследования и дополнения результатами расчетов экспериментально установленных закономерностей. Этот подход к созданию новых материалов явился основой для появления компьютерного материаловедения (КМ) (computational materials science), которое к настоящему времени приобрело контуры междисциплинарного научного направления на фоне стремительного развития вычислительных систем и программного обеспечения [1]. Другой движущей силой компьютерного материаловедения является понимание материаловедцами неоспоримых преимуществ от получения результатов в условиях, когда проведение натурных экспериментов затруднено или просто невозможно.

Главной задачей КМ является анализ связей в системе состав – обработка – структура – свойство, позволяющих оценить поведение металлических и композиционных материалов со сложной структурой в определенных условиях с использованием построенных моделей [2]. Исторические аспекты КМ и основные этапы его развития подробно проанализированы

в статье [3]. Обзор новейших приложений КМ на основе квантово-механических концепций приведен в статье [4]. К настоящему времени в КМ сформировались разные подходы к решению главной задачи, среди которых наиболее перспективным следует признать парадигму «интегрированная компьютерная инженерия материалов» (integrated computational materials engineering — ICME) [5]. Совокупность принципов, ориентиров, стандартов, баз данных и наборов инструментов для ICME способна решать наиболее проблемные задачи в материаловедении. Например, использование ICME позволило изучить пластическое поведение материала, в том числе формирование остаточных напряжений, при вытягивании труб с учетом структуры материала [6].

Во многих случаях в комплексе со стандартным анализом напряжений на макроскопическом уровне требуется проанализировать микронапряжения и диффузионные явления. Для этого используются многомасштабный анализ и разные разделы физики, что обеспечивает лучшее понимание поведения и свойств материалов [7]. Пример инженерии гетерогенных материалов с наноразмерными неоднородностями, основанный на использовании вычислительных зерен (computational grains) и учитывающий границы раздела фаз, приведен в статье [8]. Эти двумерные вычислительные зерна являются математически определенным доменом конечного размера многоугольной формы, в который заделаны упругие наночастицы круглой формы. Результаты КМ с использованием этой методики позволили изучить неоднородность напряжений



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

в вычислительных зернах с разным числом включений. Расчеты стабильных и метастабильных гетерогенных фазовых равновесий, количества фаз и их состава, температур преобразования, фазовых бинарных и многокомпонентных диаграмм, необходимые при разработке материалов и процессов, выполняются с использованием специализированного программного комплекса компании Thermo-Calc Software [9].

Авторы настоящей статьи, имеющие опыт в изучении напряженно-деформированного состояния высокоплотных керамических материалов, видят в ICME эффективный инструмент для проектирования высокоплотной керамики и глубокого анализа процессов, происходящих в керамических деталях. По мнению авторов публикации [10], микроструктуру, пористость, дефектность, границы раздела фаз и морфологию поверхности необходимо учитывать на раннем этапе создания новой керамики, так как эти параметры влияют на большинство ее функциональных свойств. Поэтому разработка методологии ICME применительно к высокоплотным керамическим материалам является весьма актуальной задачей.

Цель настоящего исследования — разработка основы компьютерной инженерии поверхностного слоя (ПС) шлифованной керамики с использованием ранее построенной микроструктурной модели. Авторы рассматривают эти основы как первый этап в создании интегрированной компьютерной инженерии высокоплотных керамических материалов.

РАСЧЕТНЫЕ СХЕМЫ

Наиболее эффективным методом исследования напряженного состояния разных конструкций является метод конечных элементов, хорошо приспособленный для машинной реализации [11]. Его преимуществами являются получение полной картины напряженно-деформированного состояния сложных конструкций, высокая точ-

ность и рациональное представление результатов расчетов, в том числе графическое изображение состояния конструкции. На основе этого метода разработаны мощные и универсальные программные средства, предполагающие подготовку объемных массивов исходных данных. Однако, по мнению авторов [12], целесообразно также создавать специализированные программные комплексы, ориентированные на решение достаточно узких задач и обеспечивающие контроль подготовки данных, численную машинную реализацию алгоритмов расчета, а также выдачу результатов в удобной форме для практического использования.

В соответствии с этими рекомендациями разработаны две расчетные схемы на базе микроструктурной модели ПС шлифованной керамики, контактирующей с упругим телом [4]. Расчетная схема № 1 предназначена для создания специализированной системы автоматизированных термомеханических расчетов, схема № 2 — для использования в системе автоматизированного проектирования SolidWorks (приложение SOLIDWORKS Simulation). Расчетные схемы учитывают специфику контакта керамической детали с сопрягаемой деталью: расчетная схема № 1 моделирует процессы в области контактного взаимодействия (на площадке износа) [13], схема № 2 — в приконтактной области [14]. Исходя из условий контакта, для каждой схемы определены условия нагружения.

Приняты следующие допущения: рассматривается плоская задача; отсутствуют пластические деформации; керамика является бездефектной (поры и трещины не являются элементами ее структуры); ПС шлифованной керамики состоит из слоя С; переходная фаза и подповерхностный дефектный слой принадлежат керамике; слой С имеет только дефекты внешней поверхности; на границе керамики со слоем С имеются полости и трещины; ударные нагрузки заменены сосредоточенными силами. Правомерность этих допущений обоснована [15].

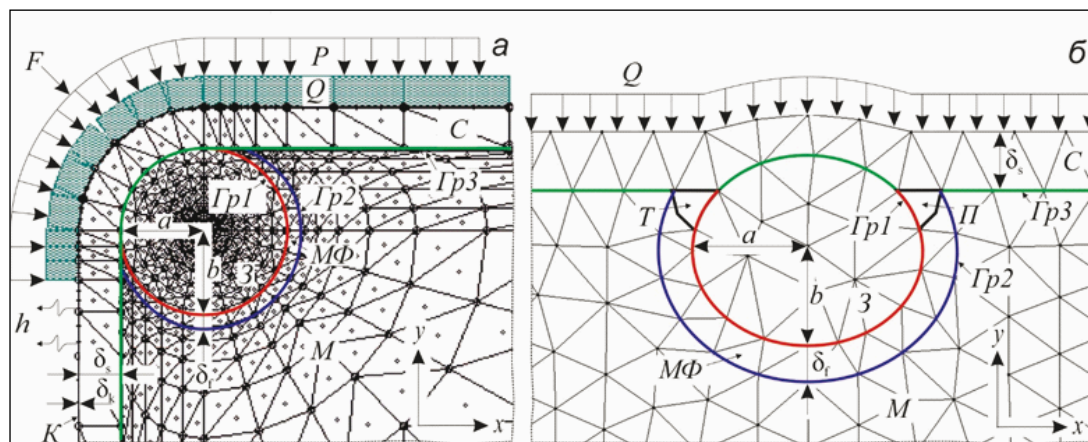


Рис. 1. Расчетные схемы № 1 (а) и 2 (б)

Расчетная схема № 1 предназначена для создания специализированной системы автоматизированных термопрочностных расчетов (рис. 1, а). Эта схема характеризует конструкцию, в которой единичное зерно круглой или эллипсоидальной формы с полудиаметрами a и b заделано в матрицу через межзеренную фазу толщиной δ_f . На свободных внешних поверхностях зерна, матрицы и межзеренной фазы расположен слой C толщиной δ_s , на котором размещен упругий слой толщиной δ_k . На упругий слой действует комплекс силовых и тепловых нагрузок. На внешний контур упругого слоя в произвольных точках действуют: сосредоточенная сила F , зависящая от времени и направленная под углом β к оси y ; распределенная сила силовой нагрузки P ; тепловой поток Q . Учитываются конвективные потери тепла с коэффициентом теплообмена h на свободной от теплового потока части контура упругого слоя.

Расчетная схема № 2 предназначена для расчетов в приложении SOLIDWORKS Simulation (рис. 1, б). Эта схема характеризует конструкцию, в которой единичное зерно круглой или эллипсоидальной формы с полудиаметрами a и b заделано в матрицу через межзеренную фазу толщиной δ_f . На свободных внешних поверхностях зерна, матрицы и межзеренной фазы расположен слой C толщиной δ_s . На стыке зерна, межзеренной фазы, матрицы и слоя C расположены полость и трещина, являющиеся фазой пустоты; на внешней поверхности имеется дефект в форме выступа. Эта схема характеризует состояние приконтактной области, в которой отсутствует контакт с сопрягаемым телом, а тепло действует бесконтактно; по этой причине в ней отсутствуют упругий слой и комплекс силовых нагрузок. На внешний контур слоя C в произвольных точках действует только тепло-

вой поток Q ; конвективный отвод тепла с коэффициентом теплообмена h осуществляется на свободной от теплового потока части контура слоя C .

Каждый элемент в этих расчетных схемах, выполненный из однородного и изотропного материала, характеризуется плотностью ρ , модулем упругости E , коэффициентом Пуассона μ , температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) α , теплопроводностью λ и удельной теплоемкостью C_p , причем λ и C_p зависят от температуры. Свойства базовых тугоплавких соединений для изготовления керамики приведены в табл. 1 и 2 [16]. Размеры элементов задаются на основании результатов экспериментальных исследований.

В этих расчетных схемах выделены границы фаз: граница $Gr1$ между зерном и межзеренной фазой; граница $Gr2$ между межзеренной фазой и матрицей; граница $Gr3$ между зерном и межзеренной фазой (с одной стороны) и слоем C (с другой стороны). Обе расчетные схемы отражают реальную структуру и неоднородность свойств высокоплотной керамики, так как они разработаны на основе результатов комплексного исследования алмазного шлифования образцов керамики на основе Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC и ZrO_2 .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

С использованием расчетной схемы № 1 решена двумерная задача теорий теплопроводности и упругости с учетом нелинейной зависимости теплопроводности и удельной теплоемкости от температуры с использованием метода конечных элементов. Нелинейная постановка задачи связана с сильной зависимостью теплофизических свойств тугоплавких соединений от температуры.

Таблица 1.

Соединение, конструкционный материал	ρ , г/см ³	E , ГПа	μ	$\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/град (20–1500 °C)
Si_3N_4	3,2	300	0,25	3,2
Y_2O_3	4,9	250	0,22	7,9
MgO	3,4	315	0,18	13,4
Al_2O_3	4,0	380	0,24	8,5
TiC	4,9	484	0,22	7,95
SiC	3,158	460	0,16	5,3
ZrO_2	5,68	180	0,20	11

Таблица 2.

Соединение	λ , Вт/(м·град)	C_p , кДж/(кг·град)
Si_3N_4	$\lambda = 1001,7 T^{-0,63}$	$C_p = 1342,9 + 200,4 \cdot 10^{-3} T - 96,8 \cdot 10^5 T^{-2}$
Y_2O_3	$\lambda = 686,1 T^{-0,82}$	$C_p = 1088,6 + 343,3 \cdot 10^{-3} T - 92,1 \cdot 10^5 T^{-2}$
MgO	$\lambda = 7871,2/(T - 125) + 3,6 \cdot 10^{-33} T^{10}$	$C_p = 1136,7 + 125,2 \cdot 10^{-3} T - 218,5 \cdot 10^5 T^{-2}$
Al_2O_3	$\lambda = 2100 T^{-0,78}$	$C_p = 1093,6 + 183,7 \cdot 10^{-3} T - 304,3 \cdot 10^5 T^{-2}$
TiC	$\lambda = 23,2 e^{0,0002 T}$	$C_p = 556,7 - 8 \cdot 10^{-2} T + 4 \cdot 10^{-5} T^2 - 2 \cdot 10^7 T^{-2}$
SiC	$\lambda = 3239,3 T^{-0,7746}$	$C_p = 914,5 + 176,9 \cdot 10^{-3} T - 33,6 \cdot 10^{-3} T^{-2}$
ZrO_2	$\lambda = 106,7 T^{-0,5578}$	$C_p = 696,7 + 75,4 \cdot 10^{-3} T - 140,7 \cdot 10^5 T^{-2}$

Рассмотрена изотропная пластина толщиной Δ в системе прямоугольных координат $\{x, y\}$. Уравнение нестационарной теплопроводности для этих условий имеет вид

$$\lambda(T) \left(\frac{\partial^2 T(t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(t)}{\partial y^2} \right) - \rho c(T) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где $T(t)$ — температура; $\lambda(T)$ — теплопроводность; ρ — плотность; $c(T)$ — удельная теплоемкость; t — время.

Если пренебречь подчеркнутым слагаемым в уравнении (1), то получается уравнение стационарной теплопроводности, которое должно подчиняться четырем типам граничных условий на контуре пластины.

1. Если температура известна на некоторой границе пластины, то граничное условие запишется в виде

$$T(t) = T_s(s), \quad (2)$$

где s — координаты точек границы.

2. Если на границе происходит конвективный теплообмен, характеризуемый коэффициентом теплообмена h , то граничное условие запишется в виде

$$\lambda \left(\frac{\partial T(t)}{\partial x} l_x + \frac{\partial T(t)}{\partial y} l_y \right) + h [T(t) - T_\infty] = 0, \quad (3)$$

где T — температура окружающей среды; l_x, l_y — направляющие косинусы, $l_x = \sin \alpha$, $l_y = \cos \alpha$.

3. Если на границе задан поток тепла Q , то граничное условие запишется в виде

$$\lambda(T) \left(\frac{\partial T(t)}{\partial x} l_x + \frac{\partial T(t)}{\partial y} l_y \right) + Q = 0. \quad (4)$$

4. Если граница представляет собой теплоизолированный участок, то граничное условие запишется в виде

$$\frac{\partial T(t)}{\partial x} l_x + \frac{\partial T(t)}{\partial y} l_y = 0. \quad (5)$$

Предполагается, что начальные условия при решении уравнений нестационарной теплопроводности имеют вид

$$T(x, y, 0) = 0. \quad (6)$$

Геометрические соотношения плоской задачи теории упругости имеют вид

$$\varepsilon_{11} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_{22} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \varepsilon_{12} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}$ — линейные и угловая деформации; u, v — перемещения соответственно вдоль осей x и y .

Физические соотношения для плоского напряженного состояния записываются в форме

$$\sigma_{11} = E(T)/(1 - \nu^2)[\varepsilon_{11} + \nu \varepsilon_{22} - (1 + \nu)\alpha T] \quad (1 \Leftrightarrow 2), \quad (8)$$

$$\sigma_{12} = [E(T)/2(1 + \nu)]\varepsilon_{12}, \quad (9)$$

где $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$ — нормальные и касательное напряжения; E и ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона; α — ТКЛР.

Уравнения равновесия имеют вид:

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial y} = 0. \quad (10)$$

Для этой математической модели разработаны двухэтапные алгоритмы решения задач стационарной и неуставившейся термоупругости. На первом этапе алгоритма решения задачи стационарной термоупругости определяются теплопроводность и температурное поле в конструкции для текущего значения теплового потока $Q_{\text{тек}}$, на втором этапе определяется напряженное состояние под действием сосредоточенной силы, распределенной силовой нагрузки и установившейся температуры $T_{\text{тек}}(x, y)$ при текущем значении $Q_{\text{тек}}$. На первом этапе алгоритма решения задачи неуставившейся термоупругости определяются теплопроводность для текущего значения времени $t_{\text{тек}}$ и температурное поле в конструкции, на втором этапе определяется напряженное состояние под действием сосредоточенной силы, распределенной силовой нагрузки и $T_{\text{тек}}(x, y, t_{\text{тек}})$ при заданном значении теплового потока Q .

Разработанные алгоритмы решения задачи стационарной и неуставившейся термоупругости реализованы в виде автоматизированной системы термочастотных расчетов KS-SL v.1.0, состоящей из препроцессора, процессора, постпроцессора и оперативной базы данных. В препроцессоре этой системы формируется расчетная схема, вводятся и диагностируются исходные данные, выполняются вспомогательные расчеты, подготавливается графическая документация по исходным данным, проводится автоматическая разбивка на конечные элементы. Процессор системы осуществляет ввод и обработку исходных данных во внутреннем представлении, решение задач стационарной и неуставившейся термоупругости, а также преобразование результатов расчетов во внутреннее представление постпроцессора. Постпроцессор системы обеспечивает ввод исходных данных во внутреннем представлении, оперативное проведение вспомогательных расчетов и подготовку графической документации по результатам решений.

Отсутствие аналитических решений для рассматриваемых задач и невозможность получения экспериментальных результатов не позволили сравнить с ними результаты численных расчетов. Поэтому для обоснования достоверности алгоритмов и проверки точности расчетов применили традиционные способы при использовании метода конечных элементов [12]. В результате этого установлено, что все итерационные процессы в задачах стационарной и

неустановившейся термоупругости сходятся (для достижения относительной погрешности $\varepsilon = 10^{-6}$, заложенной в алгоритмы, необходимо 10–12 итераций); доказано 100 %-ное выполнение принципа симметрии; выявлено равенство между суммой проекций реакций в опорах (неподвижных узлах) и суммой проекций внешних нагрузок на осях x и y при решении задач стационарной и неустановившейся термоупругости; показано 100 %-ное совпадение результатов расчета температур в определенном узле, полученных решением задач стационарной и неустановившейся теплопроводности; установлена высокая точность расчетов температур (до 7,1 %) и интенсивности напряжений (до 2 %) при разной дискретизации конструкции.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассчитывали горизонтальные u и вертикальные v перемещения, температуру T , напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивность напряжений σ_i ($\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$), причем значения перемещений определяли в узлах, а температуры и напряжений — в конечных элементах. Для анализа перемещений, температуры и напряжений в ПС шлифованной керамики использовали метод контрольных точек (КТ) [17]. Под КТ понимали фиксированные узлы или конечные элементы конструкции. Выделенные КТ располагались (рис. 2) в поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C1), в поверхности межзеренной фазы, примы-

кающей к зерну (поверхность C2), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность C3), в поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C4), в поверхностях зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к слою C (поверхность C5), и в поверхности слоя C, примыкающей к зерну, межзеренной фазе и матрице (поверхность C6).

В расчетной схеме № 1 (см. рис. 2, а) в поверхности C1 выделены КТ1–КТ18, в поверхности C2 КТ19–КТ34, в поверхности C3 КТ35–КТ50, в поверхности C4 КТ51–КТ66, в поверхности C5 КТ67–КТ82 и в поверхности C6 КТ83–КТ98. В расчетной схеме № 2 (см. рис. 2, б) в поверхности C1 выделены КТ1–КТ12, в поверхности C2 КТ13–КТ22, в поверхности C3 КТ23–КТ34, в поверхности C4 КТ35–КТ44, в поверхности C5 КТ45–КТ54 и в поверхности C6 КТ55–КТ66. Для графического отображения перемещений в расчетной схеме № 1 использовали КТ0, расположенную на внешнем контуре слоя C на границе с упругим слоем (на рис. 1, а не показан).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены разработанные основные положения компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики, включающие две расчетные схемы, математическую модель, алгоритмы решения задачи стационарной и неустановившейся термоупругости, автоматизированную систему термopрочностных расчетов KS-SL v.1.0, методику численных экспериментов, основанную на использовании метода КТ.

Расчетная схема № 1 предназначена для создания специализированной системы автоматизированных термopрочностных расчетов, схема № 2 — для использования в системе автоматизированного проектирования SolidWorks (приложение SOLIDWORKS Simulation). Для каждой расчетной схемы определены условия нагружения, учитывающие специфику контакта между керамической и сопрягаемой деталями. Каждый элемент в этих расчетных схемах выполнен из однородного и изотропного материала и характеризуется плотностью, модулем упругости, коэффициентом Пуассона, ТКЛР, теплопроводностью и удельной теплоемкостью.

С использованием расчетной схемы № 1 решена двумерная задача теорий теплопроводности и упругости с учетом нелинейной зависимости теплопроводности и теплоемкости от температуры с использованием метода конечных элементов. Разработанные алгоритмы решения задачи стационарной и неустановившейся термоупругости реализованы в виде автоматизированной системы термopрочностных расчетов горизонтальных и вертикальных перемещений, температуры, напряжений и интенсивности на-

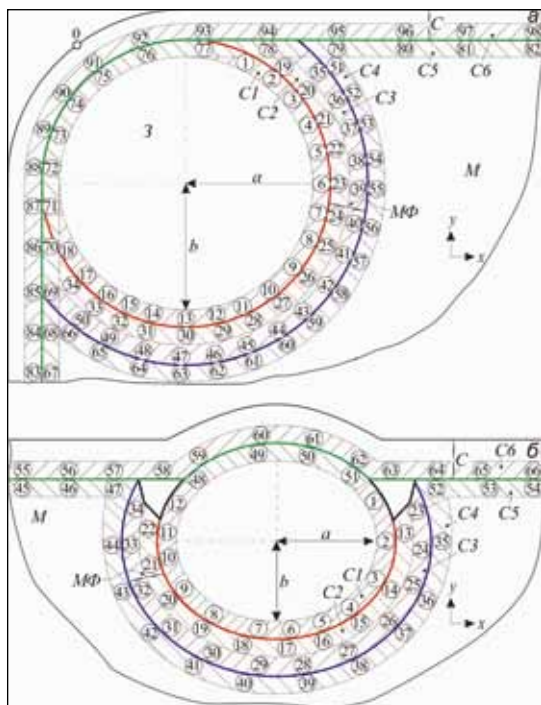


Рис. 2. Расположение КТ в расчетных схемах № 1 (а) и 2 (б)

пряжений. Предложен к использованию метод КТ, которые выделили в поверхностях основных структурных элементов керамики.

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

Библиографический список

1. **Огородникова, О. М.** О проблемах интеграции вычислительного материаловедения в цифровое машиностроение / О. М. Огородникова // Информационные технологии в проектировании и производстве. — 2014. — № 2. — С. 30–34.
2. **Bostanabad, Ramin.** Computational microstructure characterization and reconstruction: review of the state-of-the-art techniques / Ramin Bostanabad, Yichi Zhang, Xiaolin Li [et al.] // Progress in Materials Science. — 2018. — Vol. 95. — P. 1–41.
3. **He, Bing.** Cluster expansion method and its application in computational materials science / Bing He, Qu Wu, Tao Song [et al.] // Computational Materials Science. — 2016. — Vol. 125. — P. 243–254.
4. **Hafner, J.** Atomic-scale computational materials science / J. Hafner // Acta Materialia. — 2000. — Vol. 48, № 11. — P. 71–92.
5. **Wang, William Yi.** Integrated computational materials engineering for advanced materials: A brief review / William Yi Wang, Jinshan Li, Weimin Liu [et al.] // Computational Materials Science. — 2019. — Vol. 158. — P. 42–48.
6. **Foadian, Farzad.** Integrated computational material engineering model development for tube drawing process / Farzad Foadian, Adele Carradó, Heinz Günther Brokmeier [et al.] // Procedia Manufacturing. — 2018. — Vol. 15. — P. 287–293.
7. **De Borst, René.** Challenges in computational materials science: Multiple scales, multi-physics and evolving discontinuities / René de Borst // Computational Materials Science. — 2008. — Vol. 43, № 1. — P. 1–15.
8. **Wang, Junbo.** Mathematical computational grains for direct numerical simulations of nanocomposites with a large number of nano-inclusions, using parallel

computations / Junbo Wang, Cheng Chen, Peng Yan [et al.] // Extreme Mechanics Letters. — 2020. — Vol. 36. — Art. 100656.

9. **Andersson, J.-O.** Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science / J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund [et al.] // Calphad. — 2002. — Vol. 26, № 2. — P. 273–312.

10. **Sturm, Saso.** Microstructure characterization of advanced ceramics. Chapter 8 / Saso Sturm, Boštjan Jančar / Advanced Ceramics for Dentistry ; ed. by James Zhijian Shen and Tomaž Kosmač. — Waltham, MA: Butterworth-Heinemann, 2014. — P. 151–172.

11. **Хечумов, Р. А.** Применение метода конечных элементов к расчету конструкций / Р. А. Хечумов, Х. Кеплер, В. И. Прокопьев. — М. : АСВ, 1994. — 353 с.

12. **Мяченков, В. И.** Расчеты машиностроительных конструкций методом конечных элементов : справочник / В. И. Мяченков, В. П. Мальцев, В. П. Майборода и др. ; под общ. ред. В. И. Мяченкова. — М. : Машиностроение, 1989. — 520 с.

13. **Кузин, В. В.** Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. ??–??.

14. **Кузин, В. В.** Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 2 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 50–55.

15. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель поверхностного слоя керамики после алмазного шлифования, учитывающая его реальную структуру и условия контактного взаимодействия с упругим телом / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 59–64.

16. **Кузин, В. В.** Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М. : Янус-К, 2006. — 160 с.

17. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 07.05.20

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (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 662.765

Energy efficiency assessment of coal processing plant waste processing

Evtekhova A. E., Pribytkov I. A., Shatokhin K. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 6. — P. 5–8.

The chemical composition and amount of waste from coal preparation plants are analyzed. The main characteristics of gasification gas under various conditions of fuel combustion are studied. The impact of the carbon content in the waste on the main characteristics of the gasification process is estimated. The analysis of the influence of various properties of the gas generated as a result of gasification on the heat engineering parameters of the process of its combustion for the needs of the consumer is carried out. The studies were carried out on the basis of a program for calculating the process of fuel combustion, waste gasification and afterburning of gasification products. Studies have shown that gasification is the most promising way to use waste from coal processing plants compared to burning. When choosing the most effective way to use the chemical energy of carbon-containing waste, it is necessary to take into account such factors as: the carbon content in the waste, the temperature of the combustion air; ratio of N_2 to O_2 in air. Ill. 5. Ref. 20.

Key words: carbon-containing waste, coal gasification, chemical energy of carbon-containing waste.

UDC 621.867.21

Chrysotile asbestos — raw materials of the construction industry from deep quarries

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Kozhushko G. G. // *New Refractories*. — 2020. — No 6. — P. 9–12.

A ladle belt conveyor with increased traction ability is proposed at the request of Kostanay Minerals JSC. A geometric diagram of the conveyor route for cyclic-flow technology with the transportation of rock mass steeply falling conveyors in the contours of the quarry of the first stage of the Dzhetysay chrysotile deposit is given. The calculation of the geometric dimensions of individual sections of the conveyor is performed. The parameters of the transported material, the route and the bucket belt conveyor itself are determined. Ill. 2. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: chrysotile asbestos, steeply inclined bucket belt conveyor, circuit diagram.

UDC 66.041.3-65:658.589

Technological and energy capabilities of electric two-module launch furnaces with upper heating system

Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 6. — P. 13–19.

A new modified two-module electric modular-launch furnace with an upper heating system of heaters and an additional «zero» (non-electrified) module is considered. By eliminating the lower third firing module, a one-third reduction in energy consumption was achieved compared to the three-module prototype furnace. Suspended emitting elements are used in the modules, which are not only more energy efficient than the previous ones made of strip heaters, but also constructively provide double throughput of the kiln under the thermal covers. This leads

to a doubling of its performance. Everything as a whole gives a decrease in the specific energy consumption of firing of vermiculite in a new two-module furnace to the level of 50,4 J/m³. Ill. 6. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: two-module electric furnace, upper heating system, suspended emitting elements, furnace throughput, energy intensity.

UDC 666.3:546.831.4

Study of the mechanical characteristics of composite materials of the ZrB₂-Si system

Perevislov S. N., Bankovskaya I. B., Nikolaev A. N., Kolovertnov D. V., Nesmelov D. D. // *New Refractories*. — 2020. — No 6. — P. 22–26.

A dense composite material in the ZrB₂-Si system (1400 °C, air atmosphere) was obtained. The structure, phase composition, and basic physical properties (density, porosity, elastic modulus, critical stress intensity factor, Vickers hardness) of heat-resistant materials were studied. Ill. 3. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: zirconium diboride, heat-resistant composite material, mechanical properties.

UDC 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

Development of dense materials by plasma-spark sintering of oxide-oxide-free components with different mixtures of metal powders

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 6. — P. 27–36.

The effect of powders mixtures of Zr and Mo, Zr and Ta 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- β -SiAlON-*c*-BN samples were shown in this work. Synthesised powders of β -SiAlON and *c*-BN are characterized by intensive crystallization of β -SiAlON and *c*-BN, respectively. Sintered samples with mixtures of Zr and Mo, Zr and Ta show intensive mullitization, active growing of β -SiAlON and less intensive growing of *c*-BN in the range 1200–1600 °C. Active growing of crystalline β -Mo₂Zr, Mo and Mo₂Zr phases are noticeable in the sample with mixtures of Zr and Mo, but intensive growing of crystalline β -Ta₂Zr, α -Zr₂Ta, α -Ta, Ta₂Zr and Ta₃Zr₂ phases are observed in the sample with mixtures of Zr and Ta with increase of temperature. Mixture of Zr and Mo favour the formation of more uniformly and densely sintered microstructure of ceramic phase, round shape of metallic Mo, β -Mo₂Zr particles, more reinforced boundaries areas of ceramic-metallic, metallic phases and facilitate the reduction grains sizes of crystalline phases in the range 1400–1600 °C. As a result, composition with mixture of Zr and Mo sinters more uniformly and gradually, corresponding sample shows larger values of physical-mechanical properties, higher resistance to the cracking with insignificant quantity of microcracks as well as larger linear correlation of modulus of elasticity and fracture toughness in the range 1200–1600 °C. Ill. 9. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: mullite- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Mo, mullite- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Ta, solid solutions in metallic phases, spark plasma sintering, properties.

UDC 666.762.1:669.9.035

Improvement of rheological characteristics of carbon containing alumina-rich castable matrix by surface-treated graphites

Dutta R., Pal Choudhury D., Mukhopadhyay S. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 37–40.

The main objective of this work was to explore the improved water-dispersibility obtained in natural graphite after its surface treatment. The superior flowability of the aqueous suspension of an alumina-rich representative castable matrix incorporating that surface-modified graphite without prior sonication has been observed. The typical role of alumina-based thin coating on graphite has also been addressed. Ill. 3. Ref. 25. Tab.1.

Key words: alumina, castable, rheology, graphite.

UDC 666.762:666.2

The study of the destruction of heat-resistant chamotte concrete during its sharp heating and cooling

Antonovich V., Zdanevicius P., Stonis R., Spudulis E., Koryakins A., Shakhmenko G., Tatarinov A. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 41–46.

The article investigates the destruction of heat-resistant chamotte concrete of various classes: low-cement and medium-cement with the addition of quartz sand (to increase alkaline resistance) and with the addition of metal fiber (to reduce cracking) after exposure to thermal shock. Two methods for determining the heat resistance of concrete were used, in which the destruction of the material was evaluated using ultrasound using the method of a water-cooled plate and the method of one-sided heating-cooling. Studies conducted using the method of unilateral heating-cooling, revealed the formation of macrocracks in samples of low cement concrete. This method turned out to be more sensitive when evaluating concrete destruction. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 2.

Key words: heat-resistant concrete, thermal resistance, ultrasound studies.

UDC 669.18+544.015.3

Thermodynamic modeling of phase diagrams of binary and ternary oxide systems belonging to the FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ system

Mikhailov G. G., Makrovets L. A., Samoilova O. V. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 47–50.

The thermodynamic modeling of phase diagrams of the FeO–MnO, MnO–MgO, MnO–Al₂O₃, FeO–MgO–MnO, FeO–MnO–Al₂O₃, MgO–MnO–Al₂O₃ systems was carried out. The energy parameters of the theories of regular ionic solutions and subregular ionic solutions used in the simulation are determined. The calculation method used in this work allowed us to estimate the enthalpy (170,000 J/mol) and entropy (49,56 J/(mol·K)) of the formation of galaxite MnAl₂O₄ from the components of the oxide melt. Ill. 2. Ref. 24. Tab. 3.

Key words: thermodynamic modeling, phase diagrams, FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ system.

UDC 544-971.2,66.017

Extraction of compact ceramic electrode materials based on the Ti–B–Fe system modified by nanosized AlN particles by SHS extrusion

Bolotskaya A. V., Mikhhev M. V. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 51–55.

Compact ceramic electrode materials based on the Ti–B–Fe system modified with nanosized particles of aluminum nitride

(up to 15 wt. %) were obtained by SHS extrusion. The effect of additives on the combustion characteristics of the studied system, as well as on the structure and phase composition of the obtained materials, is studied. The addition of aluminum nitride increases the content of boride and nitride phases in the final product. It was found that the introduction of modifying nanosized particles of aluminum nitride into the initial charge leads to the grinding of grains of boride and nitride phases, which together increases the microhardness by 10 %, in comparison with unmodified samples. Ill. 2. Ref. 18. Tab. 3.

Key words: compact ceramic electrode materials, nanosized particles, SHS-extrusion, SHS-Az, modification.

UDC 661.845:666.3

Electrophysical properties of BT-30 ceramics

Drokin N. A., Kiyko V. S., Pavlov A. V., Malkin A. I. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 56–63.

The article studies the electrophysical characteristics of (BeO + TiO₂)-ceramics modified with TiO₂ micro- and nanoparticles in an amount of 30 wt. % (BT-30) by measuring the total complex resistance (impedance). The dispersion of the real ϵ' and imaginary components of the dielectric constant ϵ'' and specific conductivity in the frequency range from 100 Hz to 100 MHz and temperatures from room temperature to the boiling point of liquid nitrogen was determined. Large values of ϵ' and ϵ'' in the low-frequency region are characteristic of structurally inhomogeneous materials due to the accumulation of electric charges on the surface and inside microcrystals. Two dielectric relaxation processes associated with electrical conductivity in the bulk and on the surface of ceramics were first discovered. An increase in conductivity with an increase in the microwave field frequency above 1 MHz is explained by the appearance of a relaxation component of the current. The activation energy of the static resistance of ceramic samples was determined as a function of the reciprocal temperature, which depends little on the mass content of TiO₂ nanoparticles and varies in the range of 0,024–0,10 eV. This also confirms the existence of two independent conduction processes, weakly dependent on the content of nanoparticles in the composition of ceramics. When such ceramics are placed in a high-frequency electric field, spatial charges are formed, the field of which contributes to the creation of additional polarization and dielectric losses. Ill.9. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: (BeO + TiO₂)-ceramic, electrophysical properties, activation energy of electrical resistance..

UDC 666.3.004.9

Basics of computer engineering surface layer of polished ceramics

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 6. — P. 64–69.

The basic principles of computer engineering of the surface layer of polished ceramics are given. They are based on two calculation schemes, a mathematical model, algorithms for solving problems of stationary and unsteady thermoelasticity, an automated system of thermal strength calculations and a method for calculating horizontal and vertical displacements, temperature, stresses and stress intensity using the control point method. Ill. 2. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: computer engineering, ceramics, surface layer (PS), calculation scheme, mathematical model, stationary and unsteady thermoelasticity, thermo-strength calculation.