



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 ▲

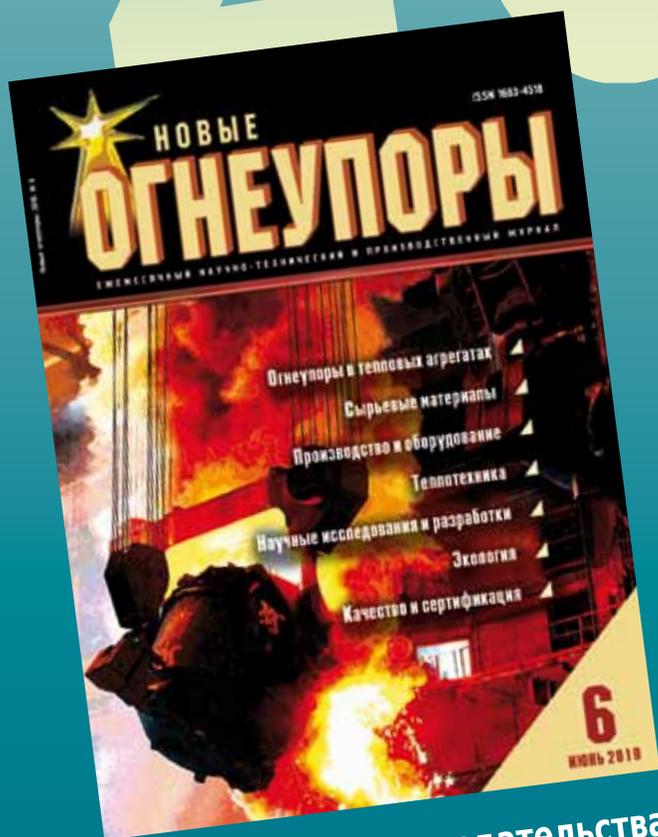
Экономика и рынок ▲

8

АВГУСТ 2020

новое огнеупоры. 2020. № 8

2020



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

**Подписаться на журнал
можно в издательстве
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 1050 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail ognemet@misis.ru

**Адрес издательства:
119991, Москва,
Ленинский проспект,
д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83**

**Подписку можно также оформить
через агентство ООО «Урал-Пресс»:
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)**

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. EWAI (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)
ДАВЫДОВ 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. Гагарик, Е. В. Костицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.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 01.09.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Эминов А. А. Влияние дисперсности кварцитов на свойства динасовых огнеупорных масс.....5

Eminov A. A. Influence of the dispersion of quartzites on the properties of dinas refractories masses.....5

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Уваров В. И., Капустин Р. Д., Кириллов А. О., Федотов А. С., Цодиков М. В. Разработка пористого каталитического конвертера для дегидрирования кумола в α -метилстирол.....8

Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O., Fedotov A. S., Tsodikov M. V. Development of a porous catalytic converter for the dehydrogenation of cumene to α -methylstyrene.....8

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Хрустов В. Р., Пудов В. И. Устойчивость керамики на основе ZrO_2 , допированного Y_2O_3 , в условиях гидротермального воздействия...14

Komolikov Yu. I., Kascheev I. D., Khrustov V. R., Pudov V. I. Stability of ceramics based on ZrO_2 doped with Y_2O_3 under hydrothermal action.....14

Николаев А. Н., Баньковская И. Б., Перевислов С. Н. Влияние наноразмерных частиц оксидов циркония и алюминия на свойства материалов на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$18

Nikolaev A. N., Ban'kovskaya I. B., Perevislov S. N. Influence of nanosized particles of zirconium and aluminum oxides on the properties of materials based on the $Si-B_4C-ZrB_2$ composition.....27

Богачев Е. А., Кулик В. И., Кулик А. В., Нилов А. С. Исследование газофазных процессов получения волокнисто-армированных органоморфных керамических композитов с SiC -матрицей.....23

Bogachev E. A., Kulik V. I., Kulik A. V., Nilov A. S. Investigation of gas-phase processes for the preparation of fiber-reinforced organomorphous ceramic composites with a SiC -matrix.....23

Волов В. Н., Гаршин А. П. Сравнительные показатели абразивных порошков кубического нитрида бора разных марок.....31

Volov V. N., Garshin A. P. Comparative indicators of abrasive powders of cubic boron nitride of different grades.....31

Тихомирова И. Н., Макаров А. В., Зин Мин Хтет. Теплоизоляционные материалы на основе вспученного вермикулита и вспененного жидкого стекла.....41

Tikhomirova I. N., Makarov A. V., Zin Min Khtet. Thermal insulation materials based on expanded vermiculite and foamed liquid glass.....41

Синицын Д. Ю., Аникин В. Н., Ерёмин С. А., Ванюшин В. О., Швецов А. А., Бардин Н. Г. Шликерные покрытия системы ZrB_2-MoSi_2-SiC на углерод-углеродных композиционных материалах.....46

Sinitsyn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Vanyushin V. O., Shvetsov A. A., Bardin N. G. Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications.....46

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Компьютерная инженерия поверхностного слоя шлифованной Al_2O_3-TiC -керамики. Тепловой анализ.....53

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. Computational engineering of surface layer ground Al_2O_3-TiC ceramic. Thermal analysis.....53

ЭКОЛОГИЯ

EKOLOGY

Шаптала В. В., Логачев К. И., Северин Н. Н., Хукаленко Е. Е., Гусев Ю. М. Компьютерное моделирование вентиляции при выполнении электросварочных работ....59

Shaptala V. V., Logachev K. I., Severin N. N., Khukalenko E. E., Gusev Yu. M. Computer modeling of ventilation when performing electric welding.....59

Хохряков А. В., Студенок Г. А., Студенок А. Г., Ольховский А. М. Выбор метода защиты окружающей среды от загрязнения при добыче асбестосодержащей руды...66

Khokhryakov A. V., Studenok G. A., Studenok A. G., Olkhovsky A. M. The choice of a method for protecting the environment from pollution when mining asbestos-containing ore.....66

Abstracts.....73

Abstracts.....73

УДК 553.546:666.762.2

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КВАРЦИТОВ НА СВОЙСТВА ДИНАСОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАСС

Приведены результаты исследований влияния фракционного состава кварцитов на физико-механические свойства обожженных образцов, изготовленных из динасовых огнеупорных масс. В результате исследования их химико-минералогических, фракционных составов и физико-химических характеристик установлено, что для разработки состава огнеупорных динасовых масс необходимо использовать кварцит тонкого помола.

Ключевые слова: *динас, кварцит, каолин, дисперсность, кварц, тридимит, кристобалит.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что при проектировании и разработке оптимального состава динасовых огнеупорных масс возможности изменения технологии их изготовления ограничивают специфические свойства кремнезема. Поэтому количество и состав исходных компонентов, минерализующих добавок, а также предельные температуры обжига изменяются мало и могут оказывать лишь небольшое влияние на физико-механические свойства масс. В связи с этим фракционный состав сырьевых компонентов массы существенно влияет на структуру и технологические свойства, а также на механическую прочность, термостойкость, пористость и другие свойства обожженного образца. Фракционный состав исходных компонентов массы играет чрезвычайно важную роль, так как влияет на плотность укладки зерен: между крупными зернами заполнителя располагаются зерна средней величины, а пространство между этими зернами заполняется мелкой фракцией. Такой принцип является оптимальным [3, 4]. В связи с этим разработка шихтового состава динасовых огнеупорных материалов с учетом дисперсности кварцитовых пород является актуальной задачей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых компонентов для изготовления огнеупорных масс использовали кварцитовые породы Джерданакского и каолины Альянского месторождений Сурхандарьинской и Самаркандской областей Республики Узбекистан [5–10]. Химико-минералогический состав используемых сырьевых компонентов и физико-химические характеристики опытных образцов на его основе изучали с применением химического и рентгенофазового анализов, физико-механические свойства и фракционный состав изучали традиционными методами исследований керамической и огнеупорной технологий.

Подготовку разных фракционных составов огнеупорных масс производили следующим образом. Предварительно отмученные джерданакские кварциты измельчали в щековых дробилках до размера мельче 20 мм. Некоторое количество кварцитов подвергали тонкому помолу при помощи шаровой мельницы. Далее проводили фракционирование кварцитовых зерен с помощью стандартного набора сит по размерам. Затем составляли смеси с соответствующими соотношениями и фракционными составами джерданакского кварцита и альянского каолина. Перемешивание сырьевых материалов проводили в бегунах в течение 2 ч. После формовки полусухим методом образцы в виде таблеток диаметром 50 мм сушили и обжигали в лабораторной силитовой печи в интервале 1100–1400 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния дисперсности проб образцов джерданакских кварцитов на физико-



А. А. Эминов

E-mail: Azizeminov1985@mail.ru

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Сырье	Массовое содержание оксидов, %									$\Delta t_{\text{прк}}$, мас. %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	
Джерданакский кварцит обогащенный	98,71	0,12	0,19	Следы	0,11	0,03	0,05	0,08	0,01	0,71
Альянский каолин обогащенный	51,0	33,8	0,47	0,34	0,48	0,49	1,48	0,19	0,47	11,7

Таблица 2. Фракционный состав сырьевых компонентов

Компонент	Количество фракции, %, размером, мм				
	1,0–0,5	0,5–0,2	0,2–0,12	0,12–0,09	<0,09
Джерданакский кварцит:					
крупного помола	15,3	38,7	22,8	12,2	11,0
среднего помола	10	19,5	18,5	12,0	40,0
тонкого помола	0,40	6,90	12,80	12,51	67,39
Альянский обогащенный каолин	17,8	40,1	13,5	3,2	25,4

механические и технологические свойства динасовых огнеупорных масс были приготовлены шихты с разной степенью помола исходных компонентов, химический и фракционный составы которых приведены в табл. 1 и 2 соответственно. На рисунке показаны рентгенограммы образцов кварцитовых пород разной дисперсности, обожженных при 1350 °С. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что рентгенограммы всех образцов аналогичны, однако дифракционные максимумы, относящиеся к минералу кварца, менее отчетливо выражены на рентгенограмме природного джерданакского кварцита.

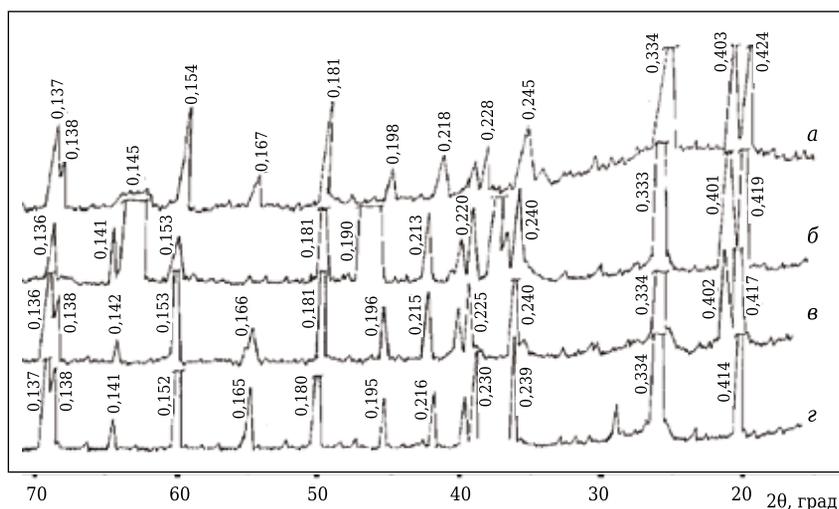
Приготовленные методом помола джерданакские кварциты использовали для составления шихтовых композиций огнеупорных масс. Результаты испытаний физико-механических свойств обожженных при 1100, 1350 и 1400 °С образцов высококрем-

неземистых огнеупорных масс на основе композиции джерданакский кварцит – альянский каолин с учетом разной дисперсности помола приведены в табл. 3 [11–14]. При этом выдержка при конечной температуре обжига составляла 3 ч. Шихтовые составы проб на основе композиции кварцит – каолин разной дисперсности следующие: № 1 — 90 мас. % кварцита + 10 мас. % каолина; № 2 — 85 мас. % кварцита + 15 мас. % каолина; № 3 — 75 мас. % кварцита + 25 мас. % каолина.

Изменение фракционных составов кварцитов оказывает весьма заметное влияние на пористость и механическую прочность образцов (см. табл. 3). Увеличение фракционных составов кварцитов приводит к увеличению пористости опытных образцов и снижению их предела прочности при изгибе.

На основе проведенных исследований установлено, что при увеличении количества добавляемого каолина от 10 до 25 мас. % в массах с разными фракционными составами наблюдается линейная деформация. При обжиге в интервале 1100–1400 °С в образцах среднего и тонкого помола, содержащих 25 мас. % каолина, происходит усадка и уменьшение пористости соответственно.

При этом следует отметить, что влияние фракционного состава кварцита, как основного компонента шихты, на прочность огнеупорных масс очевидно связано с разрыхлением обожженного образца крупными зернами, а также с процессами кристобалитизации и тридимитизации кристаллической фазы кварца.



Рентгенограммы обожженных при 1350 °С образцов джерданакских кварцитов разной дисперсности: *а* — тонкий помол; *б* — средний помол; *в* — крупный помол; *г* — образец природного кварцита

Таблица 3. Физико-механические свойства образцов масс композиции «кварцит – каолин», обожженных при разной температуре

Помол кварцита	Индексы проб	Водопоглощение, %	Рост / усадка, %	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа
Обжиг при 1100 °С						
Крупный	№ 1	13,30	+1,2	2,56·10 ³	35,3	0,1 / 0,9
	№ 2	12,55	+1,1	2,61·10 ³	33,6	0,2 / 1,0
	№ 3	10,85	+0,9	2,65·10 ³	31,7	0,2 / 1,1
Средний	№ 1	14,50	+1,0	2,51·10 ³	30,2	0,3 / 1,6
	№ 2	13,10	+0,8	2,64·10 ³	29,6	0,3 / 1,8
	№ 3	11,20	-0,1	2,58·10 ³	28,8	0,5 / 2,0
Тонкий	№ 1	18,50	+1,8	2,28·10 ³	28,2	0,2 / 1,9
	№ 2	19,80	+1,0	2,31·10 ³	27,3	0,3 / 2,1
	№ 3	20,25	-0,1	2,39·10 ³	14,5	0,4 / 2,7
Обжиг при 1350 °С						
Крупный	№ 1	11,25	+1,4	2,61·10 ³	32,2	1,4
	№ 2	9,95	+1,3	2,68·10 ³	30,5	1,4
	№ 3	7,92	+1,2	2,70·10 ³	29,5	1,3
Средний	№ 1	11,80	+1,5	2,58·10 ³	27,2	2,2
	№ 2	10,35	+1,4	2,64·10 ³	26,4	2,4
	№ 3	8,13	-0,3	2,66·10 ³	25,4	3,1
Тонкий	№ 1	16,48	+2,1	2,43·10 ³	26,5	3,8
	№ 2	15,31	+1,4	2,48·10 ³	24,2	4,9
	№ 3	13,69	-0,2	2,51·10 ³	12,0	7,7
Обжиг при 1400 °С						
Крупный	№ 1	10,20	+1,51	2,68·10 ³	31,3	1,5
	№ 2	9,10	+1,42	2,70·10 ³	29,8	1,5
	№ 3	7,30	+1,31	2,72·10 ³	29,0	1,3
Средний	№ 1	11,10	+1,70	2,59·10 ³	26,3	2,6
	№ 2	9,20	+1,43	2,60·10 ³	24,4	2,8
	№ 3	7,80	-0,60	2,68·10 ³	22,2	3,6
Тонкий	№ 1	14,70	+2,31	2,46·10 ³	23,4	4,2
	№ 2	13,50	+1,81	2,48·10 ³	21,1	5,5
	№ 3	11,30	-0,50	2,59·10 ³	10,2	8,5

* Предел прочности указан для сухих (числитель) и обожженных образцов (знаменатель).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного исследования изучены химико-минералогические составы и влияние фракционного состава сырьевых кварцитов на физико-механические свойства обожженных образцов динасовых огнеупорных масс. В результате исследований установлено, что для разработки состава огнеупорных динасовых масс предпочтительнее использовать фракции тонкого помола кварцитового сырья.

Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Динас / И. С. Кайнарский. — М. : Metallurgiya, 1961. — 469 с.
2. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgiya, 1985. — 480 с.
3. Химическая технология керамики и огнеупоров : уч. для вузов ; под ред. П. П. Будникова и Д. Н. Полубояринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Metallurgiya, 1988. — 528 с.
5. **Кадырова, З. Р.** Серпентиниты месторождений Кутчи и Арватен как сырье для производства форстеритовых огнеупоров / З. Р. Кадырова, И. Г. Ахмедов, Ф. И. Эржабаев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 2. — С. 47–50.
6. **Kadyrova, Z. R.** Kaolin «Alliance» — new ceramic raw material. I. Investigation of chemical-mineralogical composition /

Z. R. Kadyrova, A. M. Eminov, O. S. Sarkisyan, M. I. Hujamberdiev // DVS - Verlag CmbH (Germany). — 2004. — № 11. — P. 72–75.

7. **Кадырова, З. Р.** Жильные кварцы Лянгарского месторождения — перспективное сырье для производства огнеупоров / З. Р. Кадырова, Д. К. Адылов, М. Ю. Мамутова, Т. И. Шакаров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 36–38.
8. **Eminov, A. M.** Prospective Kaolins in Uzbekistan / A. M. Eminov, Z. R. Kadyrova, M. I. Hujamberdiev, I. Boyjanov // Tile & Brick International. — 2003. — Vol. 19, № 4. — P. 252–257.
9. **Эминов, А. М.** Первичные ангренские каолины в производстве керамики / А. М. Эминов, З. Р. Кадырова, А. К. Абдурахманов [и др.] // Стекло и керамика. — 2003. — № 2. — С. 30–32.
10. **Eminov, A. M.** Der industrielle Einsatz des usdekischen Primärkaolins Angren / A. M. Eminov, S. R. Kadyrova, A. K. Abdurakhmanov, I. Bayjanov // Keramische Zeitschrift. — 2000. — Bd 52, № 12. — S. 1095–1099.
11. **Карклит, А. К.** Производство огнеупоров полусухим способом / А. К. Карклит, А. П. Ларин, С. А. Лосев, В. Е. Берниковский. — М. : Metallurgiya, 1981. — 320 с.
12. **Кащеев, И. Д.** Испытания и контроль огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов. — М. : Интернет, Инжиниринг, 2003. — 286 с.
13. **ГОСТ 5402–81.** Изделия огнеупорные. Метод определения дополнительной линейной усадки или роста.
14. **ГОСТ 2642.3–14.** Огнеупоры и огнеупорное сырье.
15. **ГОСТ 2211–65.** Метод определения плотности. ■

Получено 19.08.20
© А. А. Эминов, 2020 г.

К. т. н. **В. И. Уваров**¹, к. т. н. **Р. Д. Капустин**¹ (✉), **А. О. Кириллов**¹,
к. т. н. **А. С. Федотов**², д. т. н. **М. В. Цодиков**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)», г. Черноголовка, Россия

² ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)», г. Черноголовка, Россия

УДК 66.094.258.097

РАЗРАБОТКА ПОРИСТОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТЕРА ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ КУМОЛА В α -МЕТИЛСТИРОЛ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α - Al_2O_3 . Для синтеза каркаса мембраны с высокой открытой пористостью и физико-механическими характеристиками в исходный корундовый наполнитель вводили порошкообразные добавки эвтектического состава оксида магния и карбида кремния. Затем проводили прессование при давлении от 40 до 70 МПа с последующим спеканием в режиме технологического горения. Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств в состав исходной смеси простым технологическим способом вводили добавками Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %. Разработаны научные основы создания технологии одностадийного получения каталитически активных ультрапористых мембранных конвертеров, эффективных для процессов дегидрирования кумола в α -метилстирол.

Ключевые слова: дегидрирование, кумол, α -метилстирол, мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

ВВЕДЕНИЕ

Альфа-метилстирол (далее α -метилстирол) является уникальным мономером для производства бутадиен-стирольных каучуков и АБС-пластиков, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками и термостойкостью [1, 2]. Также α -метилстирол массово применяется при изготовлении клеев, смазочных масел, парфюмерии и другой продукции органического синтеза.

Годовой объем производства α -метилстирола современной промышленностью превышает 220000 т [3]. Ведущими мировыми производителями α -метилстирола являются такие крупные компании, как Solvay S.A. (Бельгия), INEOS (Великобритания), United Petrochemical Company (Россия), Honeywell International Inc. (США), SI Group (США) и Mitsui Chemicals (Япония) [4, 5].

К настоящему моменту основными промышленными способами производства α -метилстирола являются окислительный кумольный метод и каталитическое дегидриро-

вание кумола в адиабатических контактных реакторах [4]. Перечисленные способы имеют существенные недостатки, в частности недостаточную чистоту получаемого α -метилстирола ввиду наличия побочных продуктов автоокисления и сополимеризации с другими компонентами дегидрогенизата, что требует дальнейшей многостадийной очистки и многокомпонентных ингибиторов. Кроме того, широко используемый в промышленности железо-хромсодержащий катализатор требует частой регенерации [6].

Перспективным способом повышения процессов дегидрирования является разработка компактных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических каталитических конвертеров [7]. Данный метод способен ускорить интенсивность протекания реакции дегидрирования и повысить селективность процесса по целевому продукту, прежде всего путем уменьшения общей энергии химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора) за счет улучшенного теплообмена в высокопористой среде каталитического конвертера, в которой благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственноограниченном объеме пор и высокому соотношению площади каталитической поверхности к объему внутренних пор увеличивается



Р. Д. Капустин
E-mail: kapustin-roman@mail.ru

такой важный в катализе фактор, как частота стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных каталитически активными компонентами [7, 8].

Данная модификация может эффективно производиться путем формирования на поверхности стенок пор подложек методом молекулярного наслаивания коллоидного раствора предшественников. Активные рений-вольфрамосодержащие компоненты наносятся из водно-спиртовых растворов соответствующих комплексов Nb_4ReO_4 и $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot H_2O$. Затем формирование оксидов Re (7+) и W (6+) осуществляется путем прокаливании пропитанного образца в муфельной печи в потоке воздуха при различных температурах [9].

В настоящей работе для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, в исходную смесь на основе Al_2O_3 простым технологическим способом вводили добавки Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %, которые являются наиболее эффективными среди изученных в данном процессе. Данный метод позволяет реализовать эффективное одностадийное получение пористого каталитического мембранного конвертера.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чтобы обеспечить формирование в керамическом материале пористой структуры с заданными параметрами для наиболее эффективного дегидрирования углеводородов, прежде всего следует оценить требуемую величину пор мембраны, исходя из средней длины свободного пробега молекул дегидрируемой газовой смеси.

Одним из наиболее простых методов определения коэффициента газопроницаемости, а следовательно, и величины пор в диапазоне от 10 до 10^4 нм является метод сравнения величин потоков флюида, соответствующих различным режимам течения газа в пористой среде [10]. Полный поток газа G через пористую среду может быть представлен в виде суммы двух составляющих — диффузионного G_d и вязкого G_v потоков:

$$G = G_d + G_v. \quad (1)$$

Если рассматривать зависимость режима течения газа через пористую среду от среднего давления, то существуют характерные интервалы, детерминированные соотношением между λ (длиной свободного пробега молекул газа в каналах пористой среды) и α (характерным линейным размером пористой среды).

При $\lambda \gg \alpha$ (тонкопористая среда) вязкий (пуазейлевский) поток G_v практически исчезает, а диффузионный поток приобретает характер молекулярного потока.

В случае $\lambda \ll \alpha$ (грубопористая среда), напротив, очень малый вклад вносит диффузионный поток, а основной транспорт газа через пористую среду осуществляется в режиме вязкого течения.

При $\lambda < \alpha$ существенный вклад вносят обе составляющие потока в уравнении (1), и принято считать, что диффузионный поток является потоком скольжения G_c , т. е. $G_d = G_c$.

В интервале $\lambda \geq \alpha$, как это было показано в публикации [11], для широкого ассортимента пористых сред, различающихся как по степени дисперсности, так и по шероховатости поверхности каналов, $G = (1,0+1,07)G_c$ [12, 13].

Поскольку известно, что каталитические процессы проходят на поверхности катализатора, то поток газа через пористую среду соответствует диффузионному потоку субстрата, что соответствует случаю $\lambda \approx \alpha$ [14].

Для того чтобы определить среднюю длину свободного пробега молекул газовой смеси, необходимо определить газокинетический диаметр молекул газа, в данном случае молекул кумола. Этот параметр характеризует переносные свойства газов и определяется по динамической вязкости газа. Его можно найти по формуле

$$d = \sqrt{\frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi\sqrt{\pi}\eta N_A}}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; N_A — число Авогадро; T — температура; M — молярная масса газа; η — коэффициент вязкости газа.

Для молекулы кумола газокинетический диаметр согласно расчетам оказался приблизительно равен 0,7 нм, для водяного пара он известен и равен 0,3 нм. На основании этих данных можно определить газокинетическое сечение столкновения молекул по формуле

$$\sigma = \pi d^2, \quad (3)$$

где d — диаметр молекулы газа.

Согласно уравнению молекулярно-кинетической теории газов средняя длина свободного пробега молекул рассчитывается по формуле

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура реакции; p — давление; n — концентрация молекул.

Процесс дегидрирования кумола происходит в абсорбционной среде [15] с разбавителем (дистиллированной водой). Объемные скорости подачи субстратов задавали с целью обеспечения равновесной реакционной смеси с мольным соотношением H_2O : кумол = 14 и парциального давления кумола ~ 0,01 МПа. Поток парогазовой водно-органической смеси поступал в каталитический мембранный реактор. Исходя из указанных параметров технологии дегидриро-

вания кумола в α -метилстирол, средняя длина свободного пробега молекулы кумола в гомогенизированном диффузионном потоке субстрата рассчитывалась по формуле [16]

$$\langle \lambda \rangle_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sigma_k n_k + \sigma_{kb} n_b}, \quad (5)$$

где σ_k — газокинетическое сечение столкновения молекулы кумола с кумолом; σ_{kb} — газокинетическое сечение столкновения молекулы кумола с молекулой водяного пара; n_k и n_b — концентрация молекул соответствующих компонентов смеси.

Рассчитанная длина свободного пробега молекул кумола оказалась равной 1,04 мкм.

Исходя из того факта, что поток газа через пористую среду соответствует диффузионному потоку субстрата (т. е. $\lambda \approx a$), рекомендуемая величина открытых пор для эффективной эксплуатации мембраны в производстве α -метилстирола по вышеописанной технологии подачи субстрата в виде парогазовой смеси составит от 1 до 2 мкм.

Размер пор синтезируемого керамического материала зависит от нескольких исходных технологических параметров, основными из которых являются размер частиц исходных по-

рошков, а также соотношение размеров зерен заполнителя и связки в исходной шихте. Таким образом, полученные результаты расчета средней длины свободного пробега молекул парогазовой смеси определяют эффективный размер пор, а следовательно, можно подобрать наиболее подходящее соотношение размеров зерен заполнителя и связки по методике, представленной в публикации [17]. Для эффективного дегидрирования кумола был выбран следующий состав исходной шихты: порошок заполнителя (альфа-корунд) с основным размером зерна порядка 100 мкм и соотношением зерен заполнителя и связки 65:35.

На рис. 1 показана микроструктура исходного порошка заполнителя α - Al_2O_3 . Исходный порошок не имеет значительных дополнительных включений.

Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния (ГОСТ 4526–75) и карбида кремния, а также кремнийорганические связки. Карбид кремния был синтезирован в режиме СВС с восстановительной стадией по реакции $\text{SiO}_2 + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{MgO}$. Более подробно состав и методика получения и введения добавок описаны в статье [17].

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, с помощью одностадийной технологии в исходный порошок Al_2O_3 простым технологическим способом вводили высокочистые добавки Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %, которые оказались наиболее активными среди изученных в данном процессе. Рентгенофазовый анализ каталитически активных компонентов показан на рис. 2.

Исходные порошки смешивали в течение 1 ч в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 , после чего полученную смесь подвергали двустороннему прессованию при давлении от 40 до 70 МПа. В дальнейшем при температурах спекания в диапазоне от 1100 до 1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков оксида магния и карбида кремния эвтектического состава в виде клиноэнстатита, которая смачивала частицы корунда, образуя пористый прочный каркас мембраны.

Общий вид синтезированной мембраны показан на рис. 3. Характеристики пористой керамической мембраны: общая длина 137 мм, длина рабочей зоны 120 мм, наружный диаметр 25 мм, толщина стенки 7 мм.

Отдельно следует отметить введение добавок ультрадисперсного SiO_2 , который в процессе термообработки становится активным и связывает частицы Al_2O_3 , частично взаимодействуя с ним и оксидом магния, образуя муллитовые структуры (индиалит — $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и

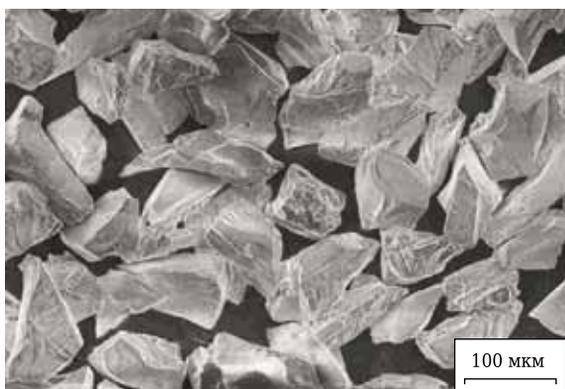


Рис. 1. Микроструктура исходного порошка α - Al_2O_3

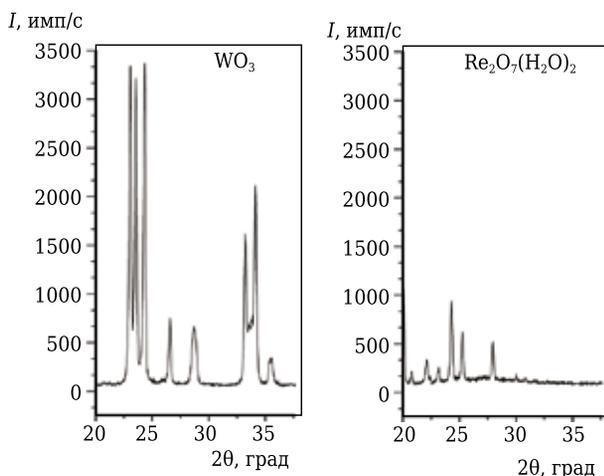


Рис. 2. РФА каталитически активных компонентов

шпинель $MgAl_2O_4$). Синтезированный материал обладает высокоразвитой структурой с хорошо просматриваемой пористостью (рис. 4). Размер основных элементов межпорового пространства соответствует размеру частиц заполнителя (альфа-корунда) и составляет порядка 100 мкм. Определить размер пор по фотографии микроструктуры затруднительно в силу их пространственной структуры переменного диаметра, поэтому его определяли на основании результатов измерений давления проскока методом точки пузырька согласно ГОСТ 26849–86.

Методика экспериментов предусматривала исследование открытой пористости материала по длине мембраны методом гидростатического взвешивания. Мембрану разрезали на шайбы толщиной 20 мм, после чего определяли открытую пористость каждого полученного кольцевого образца (рис. 5).

Открытая пористость образцов максимальна в центре образца (42,5 %). Средняя пористость образца составляет порядка 40 %, однако в начале и в конце образца пористость понижена (до 33–35 %), что объясняется краевыми эффектами уплотнения в процессе применения двухсторонней схемы прессования керамической мембраны.

Анализ микроструктуры и элементный анализ были проведены на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 XT. Результаты исследования



Рис. 3. Синтезированная мембрана (общий вид)

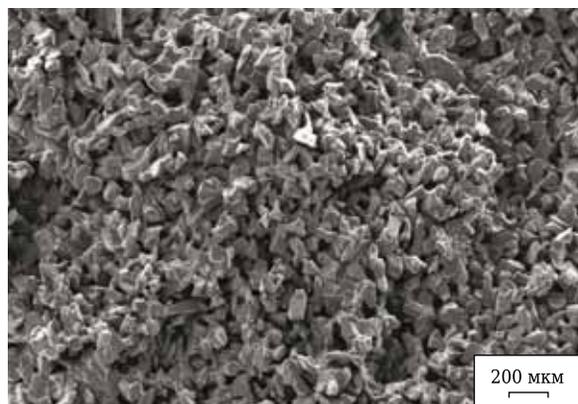
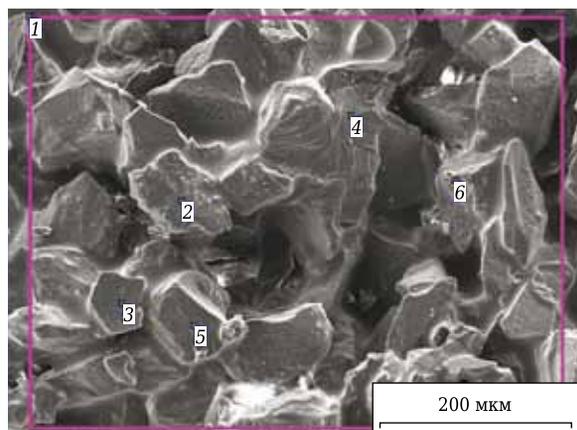


Рис. 4. Микроструктура излома пористой каталитической мембраны

следования (рис. 6) показывают наличие зерен заполнителя (корунда), связанных в прочный каркас муллитовыми структурами. На поверхности открытого порового пространства методом ЭДС обнаруживаются каталитически активные рений-вольфрамовые компоненты.



Рис. 5. Образцы для исследования пористости по длине мембраны



Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	W	Re
1	59,60	1,77	4,07	25,44	8,42	–	–	0,58	0,12
2	48,19	–	11,59	35,69	3,36	–	0,74	0,41	–
3	55,98	0,00	0,02	43,95	0,02	–	–	–	0,03
4	47,82	2,29	2,28	15,34	25,49	2,57	–	4,21	–
5	45,51	0,66	0,55	46,21	6,36	–	–	0,69	–
6	64,66	0,39	0,89	31,92	1,71	–	–	0,34	0,09

Рис. 6. Элементный анализ излома пористой каталитической мембраны

В реакторе с применением синтезированных мембран были проведены процессы дегидрирования кумола в α -метилстирол, который является уникальным мономером для производства бутадие-н-стирольных каучуков и АБС-пластиков.

Установлено, что при 625 °С рений-вольфрамовая система обладает примерно в 1,5 раза большей каталитической активностью, чем железохромовая, что, очевидно, связано с фундаментальными различиями в природе этих металлов. При этой температуре на Re-W-содержащем каталитическом конвертере конверсия кумола составляет ~67 мол. %, выход α -метилстирола от теоретически возможного ~70 мол. %. Разработанные научные основы создания технологии одностадийного получения высокотемпературного пористого керамического материала с введением каталитических компонентов простым технологическим способом позволяют изготавливать каталитические конвертеры, имеющие в 20 раз большую производительность по α -метилстиролу, чем на традиционных насыпных катализаторах, при меньших затратах на объемы подаваемой воды и загрузку используемого катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для формирования пористой структуры мембранного конвертера с заданными параметрами для наиболее эффективного дегидрирования кумола в α -метилстирол расчетно-аналитическими методами установлена длина свободного пробега молекул кумола в потоке входящего суб-

страта (парогазовой смеси). Требуемый размер открытых пор составляет от 1 до 2 мкм. Получение пор данного размера обеспечивается подбором соотношения размеров зерен наполнителя и связи в исходной смеси, которое составляет порядка 65:35 по массе с размером большинства частиц наполнителя около 100 мкм.

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α -Al₂O₃. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al₂O₃ вводили порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния с использованием прессования при давлении от 40 до 70 МПа и спекания при 1350 °С. Введение добавок кремнеорганических связей способствует образованию в процессе спекания активного SiO₂, который связывает частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним, образуя муллитовые структуры (индиалит Mg₂Al₄Si₅O₁₈ и шпинель MgAl₂O₄).

С целью придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, в исходные порошки простым технологическим способом вводили добавки Re₂O₇ и WO₃ суммарно до 4 мас. %. Разработаны научные основы создания технологии одностадийного получения ультрапористого керамического каталитического мембранного конвертера, эффективно для дегидрирования альфа-метилстирола из кумола.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-13-01270-П.

Библиографический список

1. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/alpha-methyl-styrene-market>.
2. <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/alpha-methyl-styrene-market.asp>.
3. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/05/22/115657/alpha-methylstyrene/>.
4. **Литвин, О. Б.** Основы технологии синтеза каучуков; изд. 2-е / О. Б. Литвин. — М.: Химия, 1964. — 648 с.
5. https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019_0115.htm.
6. Синтетический каучук; под ред. И. В. Гармонова. — Л.: Химия, 1976. — 752 с.
7. **Lavrenov, A. V.** Propylene production technology: today and tomorrow / A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Bulchevskii, E. N. Bogdanets // Catalysis in Industry. — 2015. — Vol. 7, № 3. — P. 175–187. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>.
8. **Kurchatov, I. M.** The nature of permeability anisotropy and catalytic activity / I. M. Kurchatov, N. I. Laguntsov, M. V. Tsodikov [et al.] // Kinetics and Catalysis. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 121–126, <https://doi.org/10.1134/S0023158408010151>.
9. **Fedotov, A. S.** The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/alpha-Al₂O₃ porous ceramic converter / A. S. Fedotov, G. I. Konstantinov, V. I. Uvarov [et al.] // Catalysis communications. — № 128, article № 105714, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105714.
10. **Meson, E. A.** Gaseous diffusion in porous media. III. Thermal transpiration / E. A. Meson, R. B. Evans, G. M. Watson // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38, № 8. — P. 1808–1826. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1733880>.
11. **Кокovina, А. А.** К вопросу о взаимодействии молекул газа с поверхностью пористых сред / А. А. Кокovina, С. Н. Новиков // ЖФТ. — 1969. — Т. 43, № 6. — С. 1525.
12. **Adzumi, H.** The flow of gases through metal capillaries at low pressure / H. Adzumi // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1939. — Vol. 14. — P. 343–347. <https://www.journal.csj.jp/doi/pdf/10.1246/bcsj.14.343>.
13. **Wicke, E.** Strömung von Gasendurchfeinporige Stoffe / Flow of gases through micropores / E. Wicke, W. Vollmer // Chemical Engineering Science. — 1952. — Vol. 1. — P. 282–291. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250952870216>.

14. **Израилевич, И. С.** Экспериментальное исследование течения газа через мелкопористые среды в переходной области давлений / *И. С. Израилевич, С. Н. Новиков* // ДАН СССР. — 1965. — Т. 164, № 6. — С. 1263–1266. <http://www.mathnet.ru/links/45cc466d96a08f86d086f8c53fcb88e0/dan31727.pdf>.
15. **Бекман, И. Н.** Мембраны в медицине. Курс лекций / *И. Н. Бекман*. — М. : МГУ, 2010. <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>.
16. **Лукьянов, И. В.** Явления переноса в газах : курс лекций / *И. В. Лукьянов*. — М. : МГУ, 2010. <http://www.cdodd.ru/storage/files/2/7282.pdf>
17. **Uvarov, V. I.** Development of a membrane for hydrocarbon dehydrogenation using high-temperature

synthesis / *V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. E. Loryan* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 409–412.

Уваров, В. И. Разработка мембраны с использованием технологического горения для процесса дегидрирования углеводородов / *В. И. Уваров, М. И. Алымов, В. Э. Лорян* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 8. — С. 59–62. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-59-62>. ■

Получено 21.07.20

© *В. И. Уваров, Р. Д. Капустин, А. О. Кириллов, А. С. Федотов, М. В. Цодиков, 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	- Керамика
- Чугун	- Химия и нефтехимия
- Цветные металлы	- Производство энергии
- Цемент	- Защита окружающей среды
- Стекло	- и переработка отходов

www.ic-refractories.eu

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. В. Р. Хрустов³,
к. ф.-м. н. В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

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

³ ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.62-31:666.368

УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ДОПИРОВАННОГО Y_2O_3 , В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Исследовано влияние гидротермального воздействия на физико-механические свойства керамики $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Проведено сравнение свойств образцов, спеченных при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере и при $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме с последующим окислительным отжигом при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Показано, что характеристики образцов, спеченных при $1850 \text{ }^\circ\text{C}$, после гидротермальной обработки практически не изменяются, тогда как у образцов, спеченных при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, произошло существенное падение прочности и твердости, примерно на 40–50 %.

Ключевые слова: керамика на основе диоксида циркония, допированного оксидом иттрия, гидротермальное воздействие.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе ZrO_2 благодаря уникальному сочетанию свойств (высокая механическая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность, химическая инертность) широко применяется в современной технике, что обуславливает повышенные требования к надежности, долговечности, стабильности свойств керамики. В системах на основе ZrO_2 максимальной стабильностью свойств обладает полностью стабилизированный ZrO_2 с концентрацией стабилизирующей добавки, обеспечивающей сохранение кубической фазы диоксида циркония ($K-ZrO_2$) [1]. При стабилизации керамики Y_2O_3 (8–10 мол. %) механическая прочность, твердость, износостойкость и термостойкость керамики снижаются. Более высокими прочностными показателями характеризуется тетрагональный ZrO_2 ($T-ZrO_2$). Современные технологии позволяют получать керамику на основе $T-ZrO_2$, допированного 1,5–3,5 мол. % Y_2O_3 , с пределом прочности при изгибе до 2000 МПа [2]. При этом одно из основных ограниче-

ний, накладываемых на широкое применение $T-ZrO_2$ керамики, связано с деградацией механических свойств (старение) при выдержке во влажной и в биологически агрессивных средах. Старение заключается в протекании спонтанного тетрагонально-моноклинного перехода ($T-ZrO_2-M-ZrO_2$), который сопровождается увеличением объема и возникновением микротрещин на поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению механических свойств и в конечном итоге к разрушению изделия [3, 4]. В настоящей статье приведены результаты исследования физико-механических свойств керамики на основе $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ при гидротермальном воздействии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения опытных образцов использовали порошок твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ с содержанием Y_2O_3 3 мол. %, полученный методом совместного осаждения компонентов [5]. Исходные образцы формовали методом шликерного литья в виде цилиндров диаметром 12 и длиной 30 мм по технологии, описанной в публикации [5]. Далее заготовки сушили и подвергали предварительному обжигу при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, затем обрабатывали. Относительная плотность заготовок была на уровне 35 %. Для механических испытаний и дилатометрических исследований из заготовок вырезали образцы длиной 25 и сече-



Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

нием 5×5 мм. Окончательное спекание полученных образцов проводили при разных условиях — одну часть обжигали на воздухе в печи сопротивления СНОЛ при 1350 °С в течение 2 ч, другую 1 ч в вакуумной печи при 1850 °С с последующим окислительным отжигом при 1200 °С в течение 2 ч. Гидротермальное воздействие для изучения низкотемпературной стабильности осуществляли путем выдержки образцов в лабораторном автоклаве при 125 °С в течение 8–24 ч в атмосфере насыщенного водяного пара. Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных специальной приставкой. Предел прочности при изгибе определяли на установке Instron-1185. Значения микротвердости измеряли на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DMAX-2500, RIGAKU (Япония) в Cu K_α -излучении в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$ град. Микроструктура полученных образцов исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы, спеченные на воздухе при 1350 °С, характеризовались однородной, высокоплотной, мелкозернистой микроструктурой со средним размером зерен 0,5–1 мкм (рис. 1, а), имели линейную усадку 22–23 %, пористость 1÷3 %, кажущуюся плотность $5,98 \div 6,01 \text{ г/см}^3$, фазовый состав на 96 % был представлен тетрагональной структурой и на 4 % моноклинной.

Присутствие некоторого количества моноклинной фазы, вероятнее всего, обусловлено наличием крупных зерен и неоднородным распределением Y_2O_3 , стабилизирующими тетрагональную решетку ZrO_2 [6]. Механические свойства образцов были достаточно высокими: предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ 1060 МПа, твердость HV 13,5 ГПа. У образцов, термообработанных в вакууме при 1850 °С с последующим окислительным отжигом при 1200 °С, усадка составила 25 %, средний размер зерен 3–5 мкм (рис. 1, б), кажущаяся плотность $6,0 \div 6,03 \text{ г/см}^3$, пористость $0,1 \div 0,3 \%$, фазовый состав был многофазным: содержал моноклинную (10 %), тетрагональную (65 %) и кубическую (25 %) фазы (см. таблицу). Появление значительного количества K-ZrO_2 при малом содержании стабилизатора (Y_2O_3) и спекании керамики в температурном интервале существования тетрагонального твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (рис. 2) можно объяснить перераспределением иттрия и условиями термообработки.

При спекании в вакууме происходит изменение кислородной стехиометрии ZrO_2 с образованием кислородных вакансий, что в

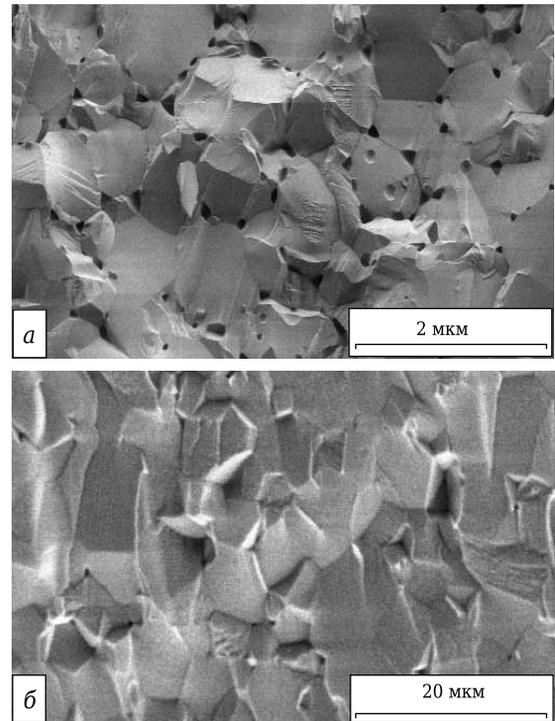


Рис. 1. SEM-изображения сколов керамики $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$, спеченной при 1350 °С в воздушной атмосфере (а) и при 1850 °С в вакууме с последующим окислительным отжигом при 1200 °С в воздушной атмосфере (б)

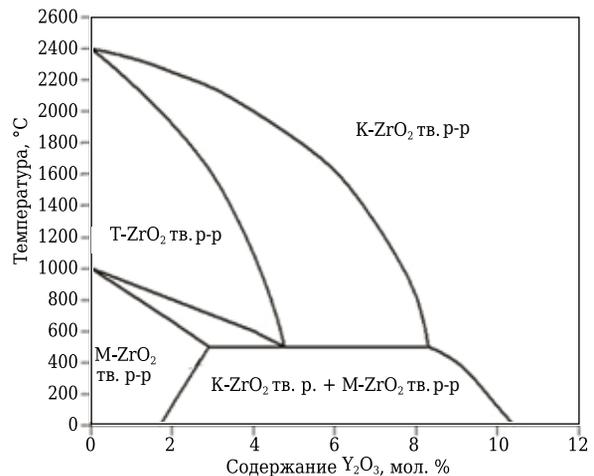


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в области малых концентраций Y_2O_3

результате дополнительно стабилизирует высокотемпературную кубическую фазу, часть которой при отжиге на воздухе распадается. В результате конечный фазовый состав представлен кубическим, тетрагональным и моноклинным ZrO_2 [7]. Механические свойства образцов, спеченных в вакууме, после окислительного обжига составили: $\sigma_{\text{изг}}$ 580 МПа, HV 11,4 ГПа. Снижение прочности произошло за счет уменьшения содержания упрочняющей тетрагональной фазы (от 95 до 65 %). Незначительное изменение

твердости на 2,1 ГПа, можно объяснить укрупнением зерна и увеличением плотности.

После измерений все полученные образцы керамики помещали в среду насыщенного водяного пара с температурой 125 °С и обрабатывали в течение 28 ч. Определение фазового состава и механических свойств образцов проводили через каждые 7 ч гидротермального воздействия (см. таблицу).

После гидротермальной обработки прочность, твердость и фазовый состав образцов, спеченных при 1850 °С, практически не изменились (рис. 3, б).

Это свидетельствует о достаточно высокой гидротермальной стабильности материала. Следует отметить незначительное повышение прочности образцов после указанной гидротермальной обработки. Увеличение содержания моноклинной фазы на поверхности образцов привело к появлению сжимающих напряжений, не вызывающих разрушение, но оказывающие сопротивление напряжению при изгибе. При этом падение твердости также закономерно связано с незначительным увеличением содержания моноклинной фазы [8]. Следовательно, образцы, подвергнутые высокотемпературному спеканию (1850 °С) и имеющие крупнозернистую структуру, повышенное содержание моноклин-

ной (M-ZrO₂) и кубической (K-ZrO₂) фаз, меньше подвергаются низкотемпературной деградации, чем образцы, фазовый состав которых представлен в основном метастабильной тетрагональной фазой (T-ZrO₂).

На поверхности образцов после гидротермального воздействия наблюдается изменение текстуры и растрескивание, как правило сопровождающее низкотемпературную деградацию в результате тетрагонально-моноклинного (T-ZrO₂-M-ZrO₂) перехода (рис. 4). Это подтверждает полученные данные по фазовому составу, показывающие изменение содержания T-ZrO₂ на поверхности образцов (см. таблицу, рис. 3). Со снижением содержания тетрагональной фазы твердость и прочность значительно снижаются. Можно отметить, что снижение содержания T-ZrO₂ в условиях гидротермального воздействия в первые 20 ч идет с постоянной скоростью примерно 16 % за 7 ч. Далее по мере увеличения количества трансформированной фазы скорость изменения доли T-ZrO₂ падает, что связано с уменьшением количества метастабильной фазы, способной подвергаться трансформации. Всего за 28 ч старения (T-ZrO₂-M-ZrO₂) превращению подвергается около 47 % T-ZrO₂. Средняя скорость падения содержания тетрагональной фазы составляет 1,67 % T-ZrO₂ за 1 ч

Фазовый состав и механические свойства образцов до и после гидротермальной обработки, при разном времени выдержки

Температура спекания, °С	Время гидротермальной обработки, ч	Фазовый состав, мас. %			HV, ГПа	σ _{изг} , МПа
		T-ZrO ₂	K-ZrO ₂	M-ZrO ₂		
1350	0	96	0	4	13,5	1060
1850	0	65	25	10	11,4	580
1350	7	81	0	19	10,2	784
1850	7	66	23	11	9,8	592
1350	14	68	0	32	8,7	650
1850	14	63	22	15	9,7	610
1350	21	57	0	43	8,6	590
1850	21	59	24	17	9,5	595
1350	28	51	0	49	8,1	285
1850	28	60	23	17	9,6	593

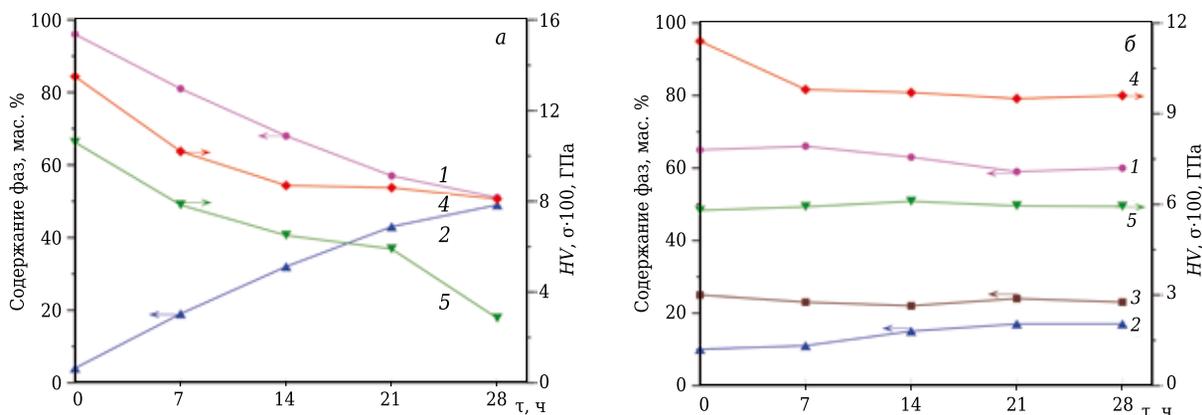


Рис. 3. Влияние времени гидротермальной обработки на фазовый состав и механические свойства (прочность и микротвердость) образцов ZrO₂ + 3 мол. % Y₂O₃, спеченных при 1350 (а) и 1850 °С (б): 1 — T-ZrO₂; 2 — M-ZrO₂; 3 — K-ZrO₂; 4 — HV; 5 — σ_{изг}

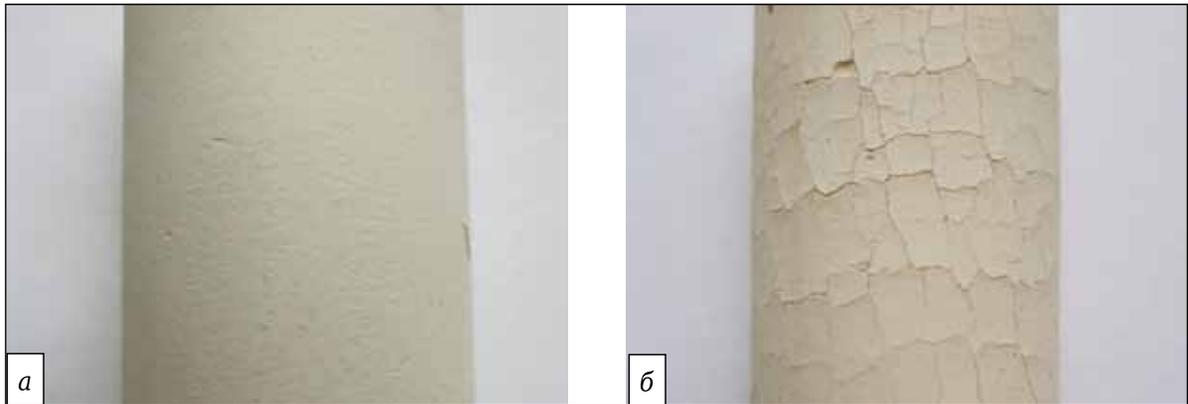


Рис. 4. Поверхность образцов, спеченных при 1350 °С, до испытаний на старение (а) и после 28-ч выдержки в гидротермальных условиях (б)

старения. В статье [9] приводятся данные, показывающие, что типичная скорость изменения фазового состава коммерческих Y-TZP керамик составляет около 4,5 %/ч, но при этом не всегда указываются точный состав и условия испытания. Максимальное падение твердости и прочности образцов после 28 ч испытаний не превышает 5,4 ГПа и 775 МПа соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образцы ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3), спеченные при разных условиях, после 28 ч выдержки во влажной среде при 125 °С имели разные конечные свойства. У образцов, спеченных при 1850 °С, характеристики практически не изменяются, что свидетельствует о высокой стабильности их свойств. У образцов ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3), спеченных при 1350 °С, после указанной гидротермальной обработки произошла существенная деградация свойств (падение прочности и твердости на 40–50 %). Практическая оценка свойств образцов из керамики на основе диоксида циркония, допированного оксидом иттрия, может быть выполнена средствами неразрушающего контроля [10–12].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № АААА-А18-118020690196-3).

Библиографический список

1. **Niepcе, J. C.** Ceramic materials: processes, properties and applications / J. C. Niepcе, P. Boch. — ISTE, 2007. — P. 29–50.
2. **Imanaka, Y.** Advanced ceramic technologies & products / Y. Imanaka. — Springer, 2012. — P. 3, 4.
3. **Cain, M.** Nanostructured ceramics: a review of their potential / M. Cain, R. Morrell // Appl. Organometal. Chem. — 2001. — Vol. 15. — P. 321–330.

4. **Han, B. Q.** Mechanical properties of nanostructured materials / B. Q. Han, E. J. Lavernia, F. A. Mohamed // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2005. — Vol. 9, № 1. — P. 1–16.

5. **Komolikov, Y. I.** Thermal expansion of composite ceramic of the zirconium dioxide — aluminum oxide system / Y. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. R. Khrustov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 516–519.

Комоликов, Ю. И. Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония – оксид алюминия / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 59–62.

6. **Theunissen, G. S. A.** Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics by AES and XPS / G. S. A. Theunissen, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf // J. Mater. Sci. — 1992. — Vol. 27. — P. 5057–5066.

7. **Delaey, L.** Diffusionless transformations / L. Delaey. — Wiley, 2013. — P. 12–132.

8. **Dehestani, M.** Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites / M. Dehestani, E. Adolfsson // Appl. Ceram. Technol. — 2013. — Vol. 10, № 1. — P. 129–141.

9. **Chevalier, J.** The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 9. — P. 1901–1920.

10. **Chulkov, A. O.** An automated algorithm for constructing maps of defects in active thermal testing / A. O. Chulkov, D. A. Nesteruk, V. P. Vavilov // RJNDT. — 2019/ — Vol. 55, № 8. — P. 617–621.

11. **Zhu, Z.** Modeling temperature distributions in thermal barrier coatings with various thicknesses / Z. Zhu, L. Yuan, G. Wu, W. Wu, J. Wang // RJNDT. — 2018. — Vol. 54, № 8. — P. 610–617.

12. **Lobanov, D. S.** Studying the development of a technological defect in complex stressed construction CFRP using digital image correlation and acoustic emission methods / D. S. Lobanov, E. M. Strungar, E. M. Zubova, V. E. Wildemann // RJNDT. — 2019. — Vol. 55, № 9. — P. 631–638. ■

Получено 06.07.20

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов, В. И. Пудов, 2020 г.

А. Н. Николаев, д. х. н. И. Б. Баньковская, д. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

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

УДК 666.3:546.831.4

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$

Изучено влияние наноразмерных частиц ZrO_2 и Al_2O_3 на физико-механические свойства (модуль упругости, предел прочности при изгибе, микротвердость), фазовый состав, а также микроструктуру материалов на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$. После термообработки на воздухе в электропечи реакционным путем получен боросиликатный стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные компоненты [1]. Получены градиентные материалы, в которых поверхностный стеклокерамический слой защищает от окисления нижележащие слои. Этот подход может быть использован при получении защитных покрытий для углеродных материалов. Показано, что вводимые добавки улучшают механические свойства композиционных материалов.

Ключевые слова: карбид бора, борид циркония, оксид алюминия, диоксид циркония, стеклообразующий расплав, жаростойкие покрытия и материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Защитные термостойкие покрытия на основе SiC и боридов переходных металлов IV группы получили наиболее активное развитие в 60–70-х гг. XX века. Стойкость до температуры 1500–1800 °С данным материалам придадут образующиеся защитные стеклокерамические слои, останавливающие диффузию кислорода в объем. Такие покрытия применяются в металлургии в качестве защиты для графитовых тиглей и электродов, нагревательных элементов печей, в авиационной и космической технике для защиты кромок крыльев и носового обтекателя летательных аппаратов и др. Для повышения абразивной стойкости покрытий в материал вводят B_4C , что также может способствовать образованию защитного стеклокерамического слоя из боросиликатного стеклообразующего расплава и продуктов окисления исходных компонентов.

Добавление ZrB_2 в материал на основе B_4C значительно улучшает его спекаемость, снижает температуру спекания, повышает механические свойства и термостойкость при высоких температурах.

Керамика на основе ZrB_2 имеет высокую температуру плавления, высокую твердость и прочность, хорошую тепловую и электрическую

проводимость, высокие жаропрочность и химическую стойкость [2, 3]. Однако материалы на основе ZrB_2 трудно уплотнить из-за сильной ковалентной связи.

В работе [4] показано, что материалы на основе ZrB_2 могут быть полностью уплотнены при спекании без добавок при 2100–2300 °С. При использовании спекающих добавок можно снизить температуру спекания до 2000 °С. Монолитный ZrB_2 характеризуется низкими механическими свойствами и плохо обрабатывается. Композиты SiC-ZrB_2 имеют большую степень уплотнения при спекании и достигают более высокого уровня механических свойств, также характеризуются лучшей стойкостью к окислению [4–8].

Улучшить физико-механические свойства композита можно разными способами, в частности введением в состав покрытия армирующих компонентов. Работа является продолжением ранее проведенных исследований [9, 10], где положено начало изучению механических свойств в данной системе. Показано, что покрытие с добавкой наноразмерных частиц Al_2O_3 имеет на 20 % большую твердость по сравнению с покрытием без добавок.

В работе [11] рассмотрен предварительно окисленный композит $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ и изучено его поведение при введении 20 об. % SiC. Установлено, что боросиликатное стекло способно заживать поверхностные трещины, что приводит к увеличению предела прочности при изгибе.

Авторы [12] изучали высокотемпературную эластичность волокнистой керамики со струк-



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

турой птичьего гнезда на основе боросиликатной матрицы. Показано, что данная структура при высокой пористости (83 %) обладает относительно высокой прочностью (2,25 МПа) и сохраняет устойчивость к отскоку до 1000 °С, что указывает на возможное его применение в качестве уплотнительного высокотемпературного материала.

В статье [13] исследованы механические свойства керамики на основе B_4C , модифицированной Fe_3Al (0–9 мас. %), синтезированной методом искрового плазменного спекания. Предел прочности при изгибе, микротвердость и вязкость разрушения оказались выше, чем у чистого B_4C .

Авторы добиваются улучшения механических свойств композиционных материалов. В работе [14] новый композит на основе Mo с улучшенными механическими и противоокислительными свойствами изготовлен методом лазерной сварки в порошковом слое.

В статье [15] методом горячего прессования получены композиционные армированные керметы на основе SiC , TiC и TiB_2 . В качестве металлического связующего использовали Ti , который вводили в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных керамометаллических материалов при соизмеримых уровнях механических свойств.

Авторы [16] синтезировали композиты на основе $Zr_3[Al(Si)_4]C_6$ с 10–40 об. % ZrB_2-SiC (молярное отношение 2:1), которые получены путем горячего прессования при 1850 °С.

Высокоочищенный порошок кремния [17] используется в качестве исходного материала для экономически эффективного получения Si_3N_4 . Благодаря использованию RE_2O_3 ($RE = Y, La$ или Er) и MgO в качестве спекающих добавок получена керамика Si_3N_4 с высокой теплопроводностью и отличными механическими свойствами.

В настоящей работе использован технологичный суспензионно-обжиговой метод получения покрытий и материалов в воздушной среде. Цель работы — исследование механических свойств и структуры материалов на основе $Si-B_4C-ZrB_2$, армированных наноразмерными частицами ZrO_2 и Al_2O_3 , синтезированных темплатным методом [18], с возможностью дальнейшего использования полученных композиционных материалов в качестве высокотемпературных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов использовали коммерчески доступные порошки ZrB_2 ($d_{0,5} = 22$ мкм), B_4C ($d_{0,5} = 8,5$ мкм) и технического Si ($d = 20-80$ мкм). Образцы в среднем имели массу около 4 г. Добавки наноразмерных частиц ZrO_2 и Al_2O_3 берутся в счет общей массы шихты. Исходные составы образцов и характеристика исходных компонентов представлены в табл. 1. Образцы размером $5 \times 5 \times 50$ мм формовали при давлении 100 МПа. В качестве связующего вещества использовали 2 %-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по температурному режиму 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин (время нагрева печи 2,5 ч в интервале 1000–1300 °С). После обжига были получены гладкие темно-серые частично остеклованные образцы.

Рентгенофазовый анализ поверхности образцов после термообработки на воздухе по указанному режиму и последующего сошлифовывания поверхности на глубину 0,5 мм проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с использованием $Cu K_\alpha$ -излучения и Ni -фильтра. Физические и механические свойства определяли на образцах с отшлифованной поверхностью.

Модуль упругости $E_{упр}$ измеряли с помощью определения резонансных колебаний на установке «ЗВУК-230». По измеренным резонансным частотам подсчитывали упругие характеристики материалов.

Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, Па, определяли на разрывной машине Shimadzu AG-300 kN и рассчитывали в соответствии с формулой: $\sigma_{изг} = 3/2 \cdot P \cdot K / (b \cdot h^2)$, где P — разрушающая нагрузка, Н; K — коэффициент базы испытаний, м; b — ширина образца, м; h — высота образца, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольший уровень $\sigma_{изг}$ достигнут на образцах состава 3, содержащих 15 мас. % волокон Al_2O_3 (табл. 2). Образцы с добавками волокон имеют больший $E_{упр}$ (+15 %). Это было подтверждено пятью параллельными опытами.

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость, которую оценивали, исходя из вычисления значений K_{Ic} . Для керамики системы $Si-B_4C-ZrB_2$ характерно повышение значения K_{Ic} для составов 2 и 3 вследствие снижения количества исходного Si (см. табл. 1). В процессе термообработки форми-

Таблица 1. Исходный состав и характеристика исследованных композиций

Номер состава	Содержание компонентов, мас. %				
	Si (50 мкм, Кр-1)	ZrB_2 (5–30 мкм, ч.)	B_4C (5–30 мкм, ч.)	ZrO_2 (40–45 мкм, ч.)	Al_2O_3 (40–45 мкм, ч.)
1 [19]	70,0	20	10,0	–	–
2	59,5	17	8,5	15	–
3	59,5	17	8,5	–	15

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов (средние значения из пяти определений)

Номер состава	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	$E_{упр} \pm 2$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 0,7$, МПа	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{Ic} \pm 0,05$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,1$, ГПа
1	1,69	17,3	18,5	2,81	12,5
2	1,73	28,0	24,8	4,23	13,3
3	1,74	26,3	27,7	4,45	13,7

руются материалы с многокомпонентной структурой. Данная структура будет более эффективной при оценке стойкости к распространению трещин [20].

В поликристаллических материалах чаще всего наблюдается интеркристаллитный механизм разрушения (трещина распространяется вдоль зерен, огибая их, увеличивая путь своего движения и повышая тем самым значение K_{Ic}).

Твердость материалов системы Si–B₄C–ZrB₂ определяется аддитивным вкладом твердостей входящих в них фаз. HV уменьшается при увели-

чении содержания Si в исходном составе образцов (см. табл. 2). Низкое значение HV образца состава 3 объясняется тем, что вместо супертвердых зерен B₄C и ZrB₂ после синтеза образуются фазы их твердых растворов в кремнии, имеющие значительно меньшую твердость.

На рентгенограммах всех образцов обнаружено присутствие двух исходных фаз — Si и ZrB₂, в образцах составов 1 и 2 фиксируется альфа-кристобалит (рис. 1). Как было показано нами ранее [2], до сошлифовывания на поверхности фиксируется, кроме исходных фаз, диок-

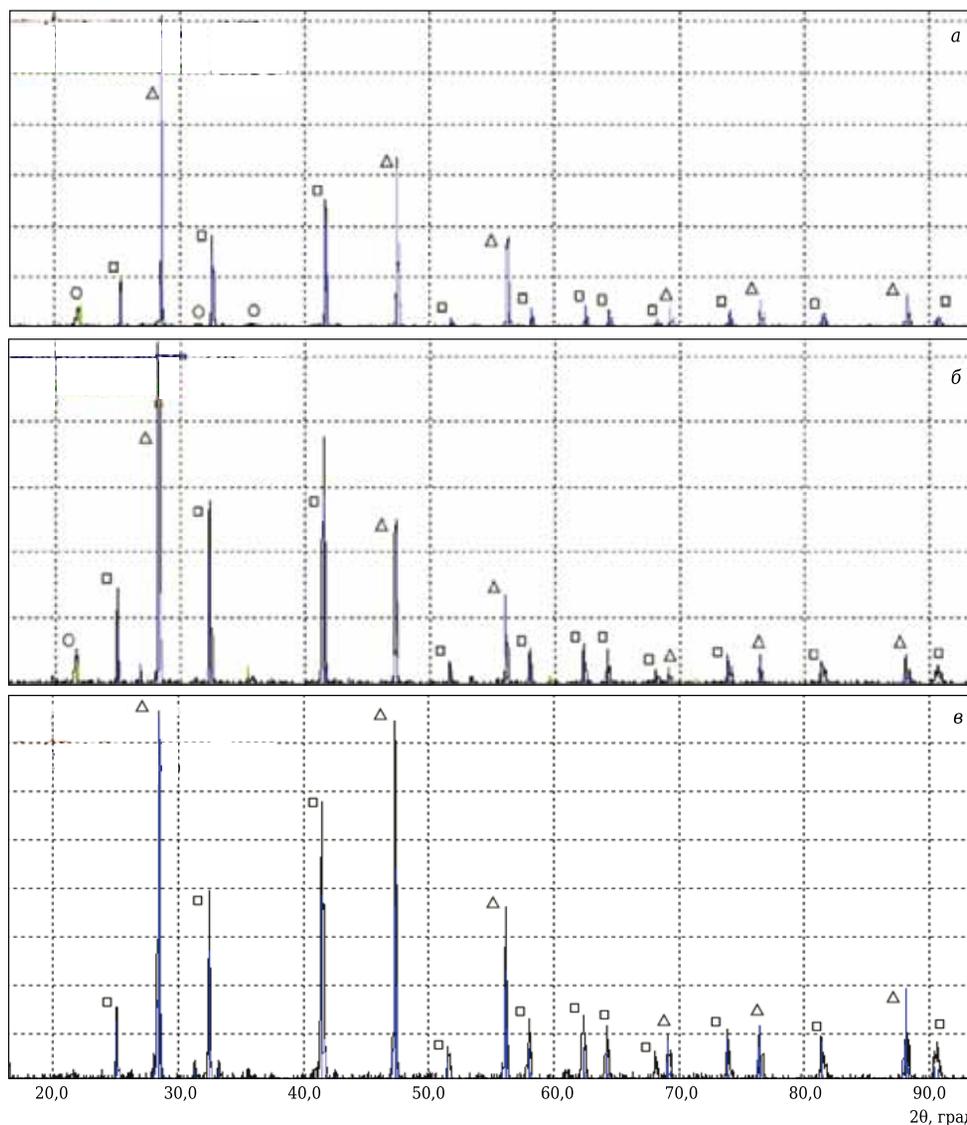


Рис. 1. Рентгенограммы образца составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после термообработки при температуре 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин: □ — ZrB₂; Δ — Si; ○ — SiO₂

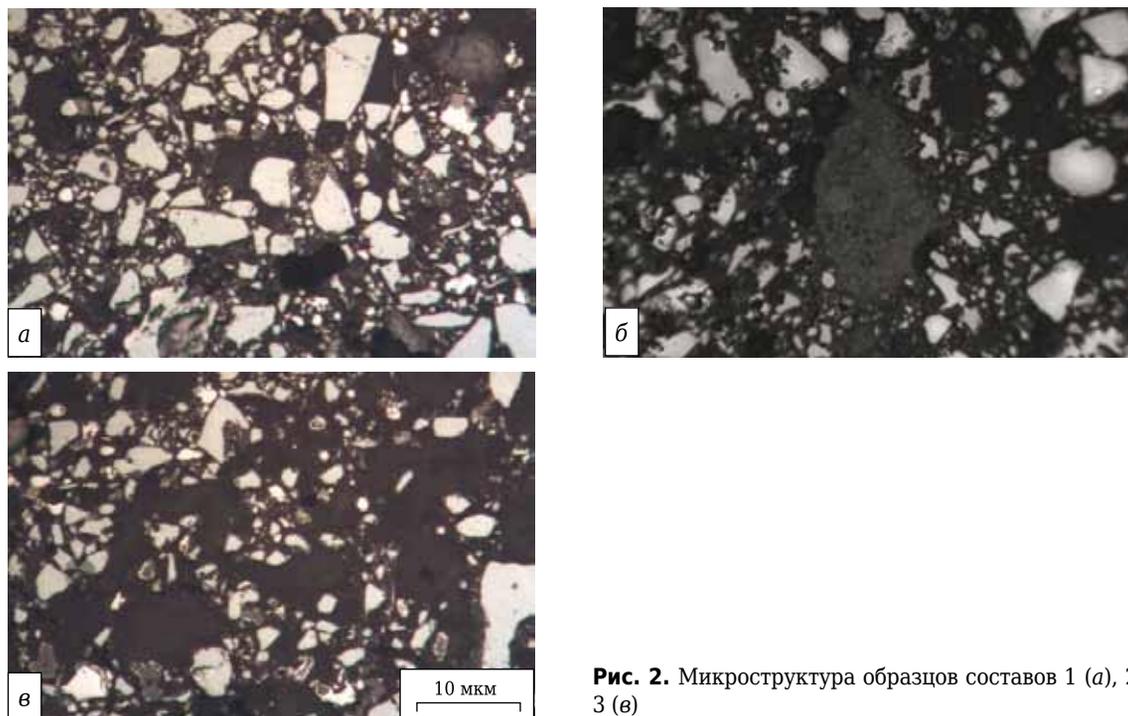


Рис. 2. Микроструктура образцов составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

сид циркония. В данной работе оксидный слой сошлифовывается и выявляется микроструктура нижележащего слоя. Карбид бора на поверхности не обнаруживается.

Изучение микроструктуры поверхности образцов после шлифовки и полировки проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе MEIJI TECHNO-IM7200. Определение среднего размера зерна и пор проводили при анализе микроструктуры материала с помощью программы Thixomet. Средний размер пор для материала состава 3–166 мкм, средний размер частиц 15,8 мкм (рис. 2).

Микроструктура образцов всех составов гетерогенна — в стекломатрице распределены кристаллические частицы исходных компонентов и продуктов их окисления.

Библиографический список

1. **Баньковская, И. Б.** Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий / И. Б. Баньковская, М. П. Сёмов, А. Е. Лапшин, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, № 4. — С. 581–588.
2. **Ban'kovskaya, I. B.** Nanotechnology for encapsulating zirconium boride upon formation of heat-resistant coating / I. B. Ban'kovskaya, M. P. Semov, A. E. Lapshin, T. G. Kostyeva // Glass Phys. Chem. (Engl. transl.). — 2005. — Vol. 31, № 4. — P. 4, 433–438.
3. **Yan, Y.** In situ synthesis of ultrafine ZrB₂-SiC composite powders and the pressureless sintering behaviors / Y. Yan, H. Zhang, Z. Huang, J. Liu, D. Jiang // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 4. — P. 1372–1376.
4. **Zhang, S. C.** Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions / S. C. Zhang, G. E.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе системы Si-B₄C-ZrB₂, модифицированной наноразмерными частицами Al₂O₃ и ZrO₂, при термообработке (1000–1300 °С) на воздухе получены образцы с остеклованной поверхностью темно-серого цвета.

Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств ($E_{упр}$ и $\sigma_{изг}$). Полученное покрытие может использоваться в химической, аэрокосмической, металлургической отраслях и электронике. Кроме того, материал может быть использован для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

Hilmas, W. G. Fahrenholtz // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 5. — P. 1544–1550.

4. **Chamberlain, A. L.** Pressureless sintering of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 450–456.

5. **Zimmermann J. W.** Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics / J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, F. Monteverde, A. Bellosi // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 7. — P. 2729–2736.

6. **Monteverde, F.** Processing and properties of zirconium diboride-based composites / F. Monteverde, A. Bellosi, S. Guicciardi // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 3. — P. 279–288.

7. **Li, W.** Preparation, microstructure and mechanical properties of ZrB_2 - ZrO_2 ceramics / *W. Li, X. Zhang, C. Hong, W. Han, J. Han* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29, № 4. — P. 779–786.
8. **Zhu, S.** Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics / *S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 27, № 4. — P. 2077–2083.
9. **Баньковская, И. Б.** Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний — карбид бора — борид циркония — оксид алюминия / *И. Б. Баньковская, А. Н. Николаев, Д. В. Коловертнов, И. Г. Полякова* // *Физика и химия стекла.* — 2018. — Т. 44. — С. 345–355.
10. **Николаев, А. Н.** Исследование морфологии и твердости покрытий на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$ / *А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, К. Э. Пугачев, Д. В. Коловертнов* // *Физика и химия стекла.* — 2019. — Т. 45, № 2. — С. 196–200.
11. **Xinghong, Zhang.** Preoxidation and crack-healing behavior of ZrB_2 - SiC ceramic composite / *Xinghong Zhang, Lin Xu, Shanyi Du, Wenbo Han, Jiecai Han* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — № 91 [12] — P. 4068–4073.
12. **Xue, Dong.** High-temperature elasticity of fibrous ceramics with a bird's nest structure / *Xue Dong, Jiachen Liu, Ruihua Hao* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 3477–3481.
13. **Rehman, Sahibzada Shakir.** Microstructure and mechanical properties of B_4C based ceramics with Fe_3Al as sintering aid by spark plasma sintering / *Sahibzada Shakir Rehman, Wei Ji, Shahzad Ahmad Khan* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34. — P. 2169–2175.
14. **Zhou, W.** Novel laser additive manufactured Mo-based composite with enhanced mechanical and oxidation properties / *W. Zhou, K. Kikuchi, N. Nomura, K. Yoshimi, A. Kawasaki* // *J. Alloys Compd.* — 2020. — Vol. 819. — P. 152981.
15. **Rumyantsev, I. A.** Lightweight composite cermets obtained by titanium-plating / *I. A. Rumyantsev, S. N. Perevislov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 5. — 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.
16. **Wanga, X.** Multicomponent synergistically affected mechanical properties, microstructure, and oxidation resistance of $Zr-Al(Si)-C$ based composites / *X. Wanga, W. Ji, J. Hub, H. Liua, J. Zhang* // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46. — P. 545–552.
17. **Duana, Y.** Cost effective preparation of Si_3N_4 ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties / *Y. Duana, N. Liua, J. Zhanga, H. Zhanga, X. Lia* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2020. — Vol. 40. — P. 298–304.
18. **Ulyanova, T. M.** Nanoparticle formation in the synthesis of nanostructured fibers and powders of refractory oxides / *T. M. Ulyanova, N. P. Krut'ko* // *International Journal of Nanotechnology.* — 2006. — Vol. 3, № 1. — P. 47–56.
19. **Пат. № 2613645 Российская Федерация.** Способ изготовления защитного покрытия и шихта для его осуществления / *Баньковская И. Б., Ефименко Л. П., Коловертнов Д. В., Сазонова М. В.* ; опубл. 21.03.2017. Бюл. № 9.
20. **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.** Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора / *С. Н. Перевислов* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 6. — С. 35–40. ■

Получено 02.07.20

© А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, С. Н. Перевислов, 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» допускаются 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

К. т. н. **Е. А. Богачев**¹, к. т. н. **В. И. Кулик**² (✉), к. ф.-м. н. **А. В. Кулик**³,
к. т. н. **А. С. Нилов**²

¹ АО «Композит», г. Королев Московской обл., Россия

² ФГБОУ ВПО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» имени Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Группа СТР», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.85:66.02:62-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ ОРГАНОМОРФНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С SiC-МАТРИЦЕЙ

Исследован изотермический процесс газофазного химического осаждения для уплотнения SiC-матрицей органоморфных углеволокнистых преформ, полученных карбонизацией сжатых волокон окисленного полиакрилонитрила. Их особенностью является высокая (до 70 %) и однородная по размерам пор (приведенный диаметр пор от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров) пористость. Проблему оптимизации технологических параметров процесса получения керамоматричных композитов (КМК) решали путем сочетания экспериментальных исследований и численного моделирования. Получены экспериментальные образцы КМК с использованием негалогенового прекурсора метилсилана CH_3SiH_3 и определена их остаточная пористость. Для численного исследования газофазного процесса уплотнения преформ использовали 1D-модель. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными наблюдениями.

Ключевые слова: керамоматричные композиты, карбидокремниевая матрица, углеродные волокна, изотермический метод газофазного химического осаждения, органоморфные углеволокнистые каркасы, прекурсор метилсилан.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных конструкционных материалов для высокотемпературного применения особое место занимают волокнисто-армированные керамоматричные композиты (КМК). Эти материалы характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред.

Для армирования КМК наиболее часто используются углеволокнистые преформы с различными схемами армирования. В качестве перспективных армирующих каркасов можно рассматривать недавно разработанные армирующие преформы органоморфных композитов. Такие углеволокнистые армирующие каркасы были получены путем карбонизации прессованных полимерных заготовок из нетканого термостойкого полотна на основе штапельных волокон

окисленного полиакрилонитрила (ПАН) [1]. Достоинством такого типа нетканых каркасов по сравнению с тканевым, стержневым и нитяным армированием является то, что он позволяет получать максимально однородные и мелкоячеистые волокнистые структуры с порами от нескольких до десятков микрометров для дальнейшего уплотнения керамической матрицей. При этом появляется возможность в несколько раз уменьшить сроки полного технологического цикла производства готовых изделий по сравнению с традиционными каркасами на нитяной основе.

Важнейшая проблема широкого практического применения КМК заключается в разработке экономически эффективной технологии их получения. В настоящее время разработаны различные методы уплотнения пористых сред керамической матрицей, основанные на твердо-, жидко- и газопарофазных процессах [2]. Необходимо отметить, что каждая из этих трех групп процессов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит к получению КМК, отличающихся как составом и структурой, так и зависящими от них свойствами.

Газофазное химическое осаждение (Chemical Vapor Infiltration — CVI) является одним из наи-



В. И. Кулик
E-mail: victor.i.kulik@gmail.com

более эффективных методов получения высококачественных КМК [2, 3]. В соответствии с этой технологией волокнистый пористый каркас помещается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается газообразный прекурсор матричного материала. Прекурсор инфильтруется в поры каркаса, где происходит его термохимическое разложение и осаждение твердой матрицы на поверхности волокон в результате гетерогенных реакций.

В производстве КМК методом CVI рассматривалась возможность использования в качестве матрицы различных керамических материалов. Однако относительно широкое промышленное применение и коммерческую значимость пока имеют только КМК с SiC-матрицей. Для изготовления КМК с SiC-матрицей сегодня используют различные прекурсоры, среди которых наибольшее практическое применение получили хлорсодержащие прекурсоры, в особенности метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 [4]. Метилсилан (МС, CH_3SiH_3) в настоящее время рассматривается в РФ как перспективная альтернатива традиционным прекурсорам [5, 6]. Основными преимуществами МС является экологическая безопасность процесса за счет отсутствия хлора, относительная простота состава газовой фазы, низкие температуры процесса (~570–700 °С), более простое аппаратное обеспечение реакторов CVI.

В настоящее время при производстве КМК получили развитие несколько модификаций метода CVI. Однако наибольшее практическое

Интервал приведенного диаметра пор, мкм....	1,3–3,2	3,2–6,3	6,3–8,3	8,3–12,6	12,6–20,0	20,0–31,7	31,7–56,4
Доля пор соответствующего диапазона.....	0,02	0,04	0,08	0,14	0,28	0,06	0,08

* Общая пористость 0,7.

применение имеет процесс изотермического CVI (ICVI-процесс). ICVI реализуется в равномерно нагретой камере, где весь объем пористой заготовки имеет одинаковую температуру. Он, как и в целом все варианты CVI, имеет ряд недостатков, к которым можно отнести длительное время процесса, необходимое для получения высококачественного КМК, и сложность определения оптимальных параметров процесса, обеспечивающих получение материала требуемого качества при минимальном времени насыщения каркаса. Возможным способом решения этой проблемы является сочетание экспериментальных исследований и численного моделирования. В последние годы численное моделирование оказалось эффективным инструментом, помогающим в разработке и совершенствовании технологии CVI [7–9].

В данной работе были рассмотрены результаты экспериментального исследования процесса ICVI для уплотнения преформ на основе органоморфных углеволокнистых каркасов SiC-матрицей из МС-прекурсора. Для ICVI-процесса

была модернизирована математическая 1D-модель, которую использовали для численного исследования уплотнения данных органоморфных каркасов. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными наблюдениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были использованы органоморфные углеволокнистые каркасы, получаемые путем карбонизации спрессованной иглопробивной заготовки из слоев нетканого полотна на основе штапельных (нарезанных на отрезки 50–60 мм) волокон окисленного ПАН-волокна марки Ругоп® [10]. Диаметр углеродного волокна после карбонизации составил 10 мкм. Такие углеродные каркасы зарегистрированы под торговой маркой Ипресскон® (Ipresskon) (рис. 1).

Для уплотнения SiC-матрицей методом ICVI были использованы образцы Ипресскона® размерами 100×150×10 мм.

Пористость исходных преформ и полученных образцов КМК определяли методом контактной эталонной порометрии при помощи поромера Porotech 3,2 по методике, изложенной в публикации [11]. Для исследования микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп фирмы JEOL JSM-7001F. Результаты измерения пористости исходных образцов углеволокнистого каркаса Ипресскон® приведены ниже:

Полученные данные указывают на очень узкий интервал распределения пор в Ипрессконе® — более 85 % от общей открытой пористости 0,7 в диапазоне от 6 до 32 мкм. Плотность заготовок под насыщение карбидом кремния составила 0,54 г/см³. Уплотнение карбидом кремния

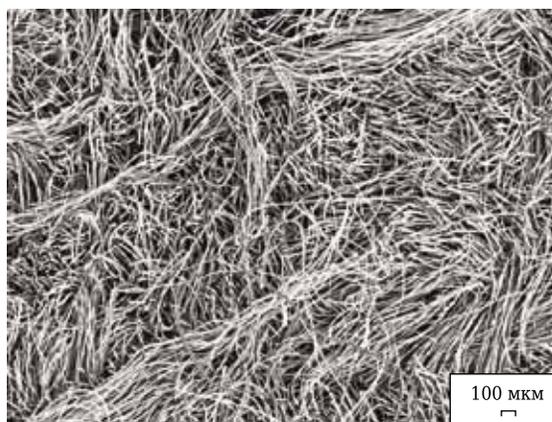


Рис. 1. Микроструктура излома исходного углеволокнистого каркаса Ипресскон®

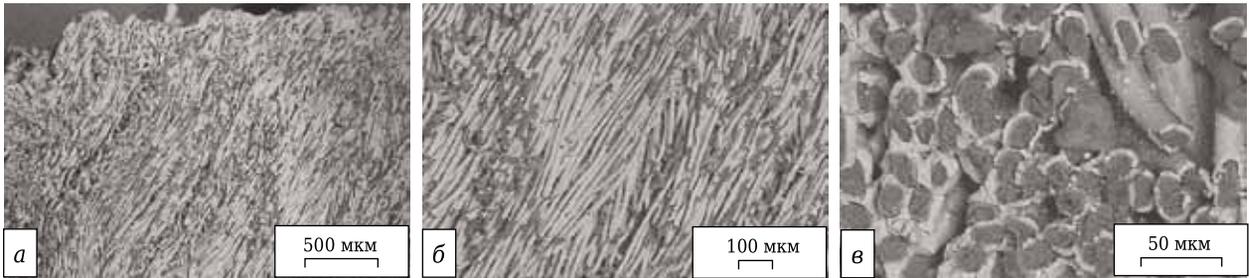


Рис. 2. Микроструктура излома углеволокнистого каркаса Ипресскон® после 400 ч насыщения карбидом кремния при разном увеличении: а — ×45; б — ×100; в — ×500. Темно-серая зона — углеродные волокна; светло-серая зона — SiC на поверхности волокон; черная зона — поры

производили с использованием МС производства АО «ГНИИХТЭОС» (Москва, Россия) по ТУ 2437-043-00209013-05 и ООО «Пермская химическая компания» (Пермь, Россия) по ТУ 2437-009-24113418-2012; содержание метилсилана у обоих производителей не менее 99,93 об. % при отсутствии хлорсодержащих примесей.

Процесс ICVI проводился при следующих параметрах: давление в реакторе составляло 30 Па, температура процесса 600 °С, исходная газовая композиция представляла из себя чистый МС, длительность процесса 200 и 400 ч.

Микроструктура излома насыщенного карбидом кремния Ипресскон® показана на рис. 2. Видно, что диаметр волокон, покрытых слоем SiC, лежит в диапазоне 15–20 мкм.

На рис. 3 показаны результаты определения остаточной пористости образцов после 200- и 400-ч их уплотнения SiC-матрицей в ICVI-процессе при 600 °С.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ICVI-ПРОЦЕССА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одномерная математическая модель CVI-процесса

Особенности газофазного процесса уплотнения углеволокнистого каркаса Ипресскон® SiC-матрицей исследовали с помощью численного подхода, в основу которого была положена модифицированная одномерная математическая модель CVI-процесса [8, 9, 12]. Модель включает описание эволюции пористой среды, диффузионного и конвективного массопереноса многокомпонентной газовой смеси внутри пор вдоль толщины образца и кинетики осаждения SiC-матрицы и позволяет исследовать процессы уплотнения пористых сред принятой структуры. При этом учитывается конвекция, которая является следствием эффектов, возникающих при фазовых переходах, а также гетерогенные химические реакции между газовой фазой и каркасом.

Так как характерные времена массопереноса в газовой фазе много меньше характерного времени уплотнения пор, то для описания эволюции пор используется квазистационарное

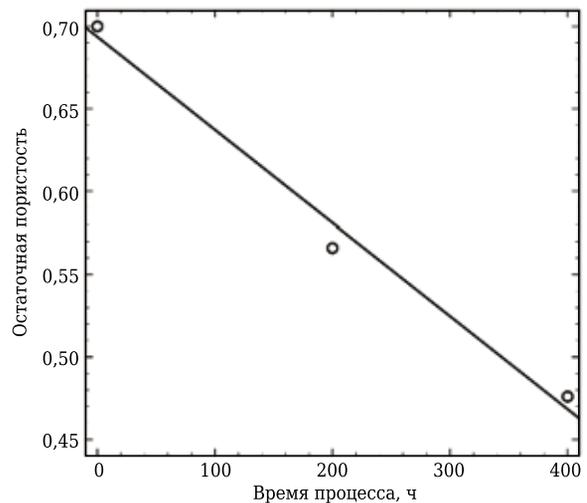


Рис. 3. Экспериментальная остаточная пористость образцов, уплотненных в процессе ICVI

приближение. При этом реальный нестационарный процесс заменяется последовательностью стационарных процессов, протекающих в пористой среде, размеры пор которой изменяются между временными шагами.

Использованная в работе модель включает следующую систему дифференциальных уравнений [9]:

$$\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = SR_1^S; \quad (1)$$

- уравнения сохранения массы отдельных компонентов газовой фазы

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_3 \varphi_3 V C_\alpha) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta \varphi_3 \rho_3 D_{\text{eff}, \alpha} \frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right) = SR_{3\alpha}^S; \quad (2)$$

- уравнение сохранения импульса (закон Дарси)

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{\eta V}{K}; \quad (3)$$

- уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho_3 \varphi_3 V}{\partial x} = -SR_1^s \quad (4)$$

где t — время; x — координата вдоль толщины каркаса, отсчитываемая от наружной поверхности каркаса; φ_1, φ_3 — объемные доли матрицы и газа в порах; ρ_1, ρ_3 — плотности матрицы и газовой смеси; $C_\alpha, D_{\text{eff},\alpha}$ — массовая концентрация и эффективный коэффициент диффузии α -компонента газа; $SR_{3\alpha}^s, R_1^s = -\sum_{\alpha} R_{3\alpha}^s$ — массовые скорости образования (исчезновения) α -компонента газа в результате гетерогенных реакций и образования матрицы в порах каркаса; S — удельная поверхность пор, определяемая как площадь поверхности пор, отнесенная к объему пористой среды; p, V — давление и скорость газа в порах; η — вязкость газа в порах; K — коэффициент проницаемости; θ — параметры извилистости пор.

Для того чтобы система уравнений (1) – (4) была замкнута, ее необходимо дополнить условием нормировки

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} C_\alpha = 1, \quad (5)$$

и уравнением состояния многокомпонентной газовой среды

$$p = \rho_3 RT \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{C_\alpha}{M_\alpha}, \quad (6)$$

где T — температура пористой среды; M_α — молярная масса газообразного α -компонента; μ — количество компонентов в газовой фазе; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8314$ Дж/(кмоль·К).

Для расчета коэффициентов молекулярного переноса в газовой фазе, т. е. вязкости и коэффициентов диффузии, используются соотношения, полученные из молекулярно-кинетической теории газов [13, 14].

При выборе начальных и граничных условий было принято, что в изотермическом методе все поверхности каркаса свободно контактируют с газовой средой, находящейся внутри реактора, и имеют одинаковую температуру. В этом случае задачу рассматривали как симметричную

относительно середины толщины каркаса. Исходя из этого, для решения полученной системы уравнений использовали следующие начальные и граничные условия:

- при $t = 0$: $\varphi_3(x, 0) = \varphi_3^0$;
- при $x = 0$: $C_\alpha(0, t) = C_\alpha^0$; $p(0, t) = p_0$;
- при $x = L$: $\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} = 0, \frac{\partial p}{\partial x} = 0$,

где L — половинная толщина волокнистого каркаса, а индекс 0 указывает на начальное значение соответствующего параметра.

Температуры на поверхностях и внутри каркаса принимали постоянными и равными заданной начальной температуре окружающей среды

$$T_{|x=0} = T_{|x=2L} = T^0 = \text{const.}$$

Дискретизацию дифференциальных уравнений осуществляли методом контрольных объемов [15], а решение дискретных аналогов для одномерного случая получали методом прогонки.

В качестве исходной газовой смеси принят чистый МС. Считали, что разложение МС происходит в одну стадию с образованием водорода: $\text{CH}_3\text{SiH}_3 = \text{SiC} + 3\text{H}_2$. Константу скорости химической реакции определяли из закона Аррениуса [16, 17]:

$$k = aT^b \cdot \exp(-E/RT),$$

где $a = 1,85 \cdot 10^6$ м/(К·с), $b = 1$, $E = 227,5$ кДж/моль.

Модель структуры хаотично армированной пористой среды углеволокнистого каркаса

В основу разработанной модели структуры хаотично армированной пористой среды углеволокнистого каркаса Ипресскон® положена модель несвязанных цилиндров, предложенная для хаотичной структуры, образованной дискретными волокнами [18]. Хаотичная структура такой пористой среды может быть аппроксимирована в виде некоторой регулярной структуры, образованной системой цилиндрических стержней (рис. 4).

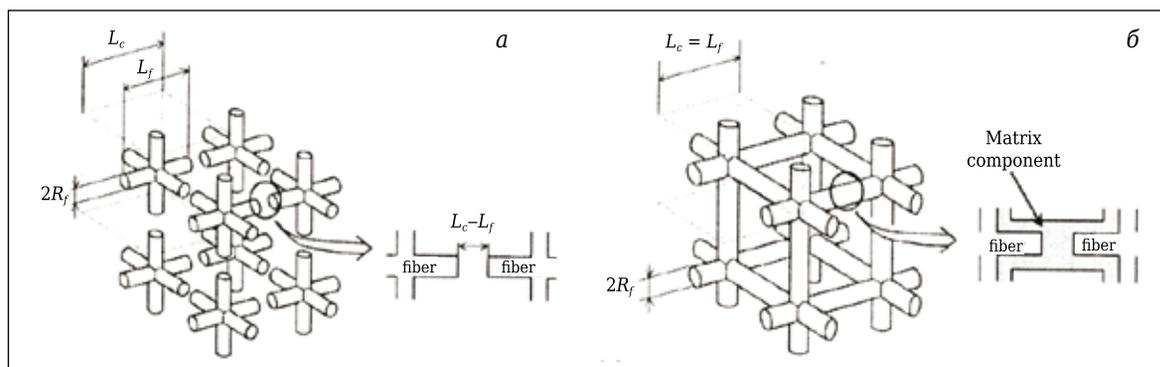


Рис. 4. Аппроксимация хаотично армированного волокнистого каркаса на основе дискретных волокон в виде регулярной структуры [18]: а — исходная структура; б — структура в процессе уплотнения

Пористость φ для такой упорядоченной структуры определяется по формуле:

$$\varphi = 1 - 3\pi \left(\frac{R_f}{L_c}\right)^2 \frac{L_f}{L_c} + 8\sqrt{2} \left(\frac{R_f}{L_c}\right)^3, \quad (7)$$

где R_f, L_f — радиус и длина дискретного волокна, которые изменяются в процессе уплотнения каркаса; L_c — размер единичного объема (длина грани куба) — является величиной постоянной для заданного каркаса.

Если заданы начальные размеры дискретных волокон (радиус R_f^0 и длина L_f^0), то L_c определяется для заданной начальной пористости φ_0 из формулы (7):

$$L_c = \left[\frac{8\sqrt{2}(R_f^0)^3 - 3\pi(R_f^0)^2 L_f^0}{\varphi_0 - 1} \right]^{1/3}. \quad (8)$$

Удельная поверхность пористой среды определяется по формулам:

$$S = (6\pi R_f L_f - 24\sqrt{2}R_f^2 + 6\pi R_f^2) / L_c^3 \text{ при } L_f < L_c, \quad (9)$$

$$S = (6\pi R_f L_f - 24\sqrt{2}R_f^2) / L_c^3 \text{ при } L_f = L_c. \quad (10)$$

Радиус эквивалентной поры определяется как

$$r = \frac{2\varphi}{S}. \quad (11)$$

Отметим, что ключевым параметром здесь является размер единичного объема, определяемый по формуле (8), которая связывает L_c и начальные значения пористости, длину и радиус дискретных волокон. Анализ показывает, что данная формула работает только при $\varphi_0 \ll 1$ и (или) при отношении длины дискретного волокна к его диаметру, близком к единице. Однако известно, что реальные дискретные волокна имеют отношение $L_f^0 / (2R_f^0) \gg 1$. В этом случае можно пренебречь площадью торцов дискретных волокон, а идеализированную начальную структуру представить в виде регулярной пространственной сетки без промежутков между дискретными волокнами на границе единичного объема (см. рис. 4, б), т. е. фактически рассматривается структура, характерная для непрерывных волокон. В данном случае L_f является частью длины волокна, при значении которой в единичном объеме обеспечивается заданное φ_0 .

Приняв условие $L_f = L_c$, можно выражение (7) переписать, умножив его на L_c^3 :

$$(1 - \varphi)L_c^3 - 3\pi R_f^2 L_c + 8\sqrt{2}R_f^3 = 0. \quad (12)$$

Делим (12) на $(1 - \varphi)$ и, приравняв $R_f = R_f^0$ и $\varphi = \varphi_0$, получаем кубическое уравнение неполного вида

$$L_c^3 + pL_c + q = 0, \quad (13)$$

где

$$p = -\frac{3\pi(R_f^0)^2}{1 - \varphi_0}; \quad q = \frac{8\sqrt{2}(R_f^0)^3}{1 - \varphi_0}. \quad (14)$$

Анализ показал, что попытка определения корней этого уравнения с помощью решения Кардано приводит к «неприводимому» случаю. Поэтому решение искали с помощью тригонометрического решения. В этом случае корень, удовлетворяющий физическим соображениям, будет определяться по формуле

$$L_c = 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\alpha}{3}, \quad (15)$$

$$\text{где } \cos \alpha = \frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}.$$

В этом случае

$$\alpha = \arccos \left(\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}} \right). \quad (16)$$

Процесс уплотнения такой пористой среды будет протекать до момента смыкания соседних волокон, т. е. до момента, когда будет выполняться условие

$$R_f \geq \frac{L_c}{2}. \quad (17)$$

Этому условию будет соответствовать предельная пористость, получаемая из формулы (7) при подстановке в нее условия (17):

$$\varphi_{\text{пр}} = 1 - \frac{3\pi}{4} + \sqrt{2} = 0,059. \quad (18)$$

Если известно L_c , то можно определить текущее значение R_f с помощью формулы (12), переписав ее относительно R_f в следующем виде:

$$\left(\frac{11,312}{L_c^3}\right)R_f^3 - \left(\frac{3\pi}{L_c^2}\right)R_f^2 + (1 - \varphi) = 0. \quad (19)$$

Здесь R_f определяется как корень кубического уравнения. Приемлемым является решение, которое удовлетворяет следующим условиям:

1. R_f должно быть положительным.
2. R_f должно быть больше или равно R_f^0 (начальный радиус волокнистого армирующего элемента) и меньше или равно $L_c/2$ (половине размера единичного объема).

Численное исследование уплотнения углеродных армирующих преформ Ипресскон®

Модель структуры пористой среды позволяет в процессе ее уплотнения оценить эволюцию характеристик структуры пористой среды (пористость, удельная поверхность, размер поры) и рассчитать транспортные свойства (проницаемость, коэффициенты диффузии).

С использованием разработанной модели ICVI-процесса было проведено численное исследование уплотнения углеродных армирующих преформ Ипресскон®. В основу модели для численного исследования были положены характере-

ристики пористой среды каркаса, полученные в результате порометрии органоморфных заготовок, использованных в экспериментальных процессах ICVI. Общая пористость исходной заготовки составляла 0,7, толщина образца $2L = 10,0$ мм, исходная плотность заготовки $0,54$ г/см³. В качестве условия окончания процесса уплотнения пор было принято максимальное время процесса (400 ч) либо достижение на поверхности каркаса предельного значения пористости, равного 0,059. Для данных одномерных расчетов были использованы следующие параметры изотермического процесса CVI: температура 580–670 °С, давление в реакторе 30 Па, концентрация реагента в реакторе 100 %.

Проведены серии расчетов процессов уплотнения пористой среды преформы с принятой хаотичной структурой армирования при разных температурах ICVI, что позволило определить как средние значения остаточной пористости во всем материале, так и их распределения по толщине преформы в процессе длительной ICVI и оценить влияние параметров процесса на эволюцию заготовки. Суммарную остаточную пористость определяли по формуле $\varphi_{\Sigma} = 1/L \int_0^L \varphi dx$.

Так как процесс считался симметричным, то зависимости рассчитанных параметров от толщины x приведены только до середины каркаса ($0 \leq x \leq L = 5$ мм).

На рис. 5 показано изменение рассчитанной средней пористости КМК заготовки в течение

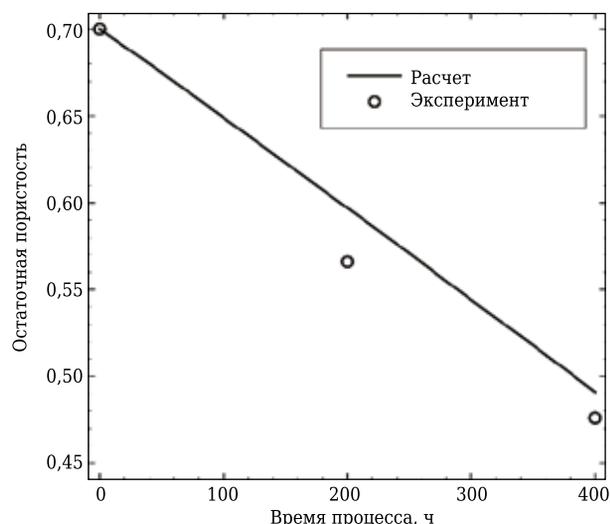


Рис. 5. Изменение средней пористости заготовки в течение всего процесса при 600 °С

всего ICVI-процесса при 600 °С. Сравнение численных данных с экспериментальными результатами показывает их хорошее совпадение — разница не превышает 5,2 %.

Известно, что наибольшее влияние на процессы CVI оказывает температура. Именно выбор оптимальной температуры процесса позволяет согласовать скорости химической реакции разложения прекурсора и его переноса в пористую среду преформы. Выполнение этого условия обеспечивает минимальное время процесса, необходимое для однородного уплотнения преформы с максимальной плотностью.

В таблице приведены конечное время процесса и достигаемые для этого времени средние значения остаточной пористости φ_{Σ} во всем материале, полученные для различных температур процесса. Также в таблице приведены величины отношения максимальной пористости к минимальной по толщине преформы ($\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$), характеризующие неоднородность уплотнения преформы при различных температурах процесса.

Минимальная остаточная пористость достигается при 640 °С и составляет 0,093 при продолжительности процесса 359 ч. При этом видно, что уплотнение преформы характеризуется существенной неоднородностью — различие между максимальной остаточной пористостью (в глубине каркаса) и минимальной (на поверхности каркаса) превышает 1,8 раза.

По мере увеличения температуры процесса остаточная пористость уменьшается, достигая предельно низких значений при 640 °С, а затем снова возрастает. Этот факт является закономерным следствием особенностей процесса газофазного уплотнения пористых сред. Известно, что скорость газофазного уплотнения пористых сред может лимитироваться двумя факторами: скоростью гетерогенной реакции разложения прекурсора, приводящей к осаждению матричного материала на поверхность пор, и скоростью переноса прекурсора вглубь пористой среды.

Для относительно высоких температур лимитирующим процесс фактором будет скорость переноса прекурсора в объем пористой заготовки. Наоборот, для относительно низких температур лимитирующим фактором будет скорость гетерогенной реакции. В первом случае по толщине заготовки наблюдается большой градиент концентрации прекурсора, что приводит к ускоренному уплотнению поверхностных объемов

Характеристики КМК, полученные для различных температур процесса ICVI

Параметры	Температура процесса, °С									
	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670
Время процесса, ч	400	400	400	400	400	400	359	260	189	139
φ_{Σ}	0,602	0,556	0,491	0,402	0,287	0,160	0,093	0,104	0,119	0,136
$\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$	1,001	1,002	1,004	1,015	1,050	1,230	1,848	2,119	2,475	2,881

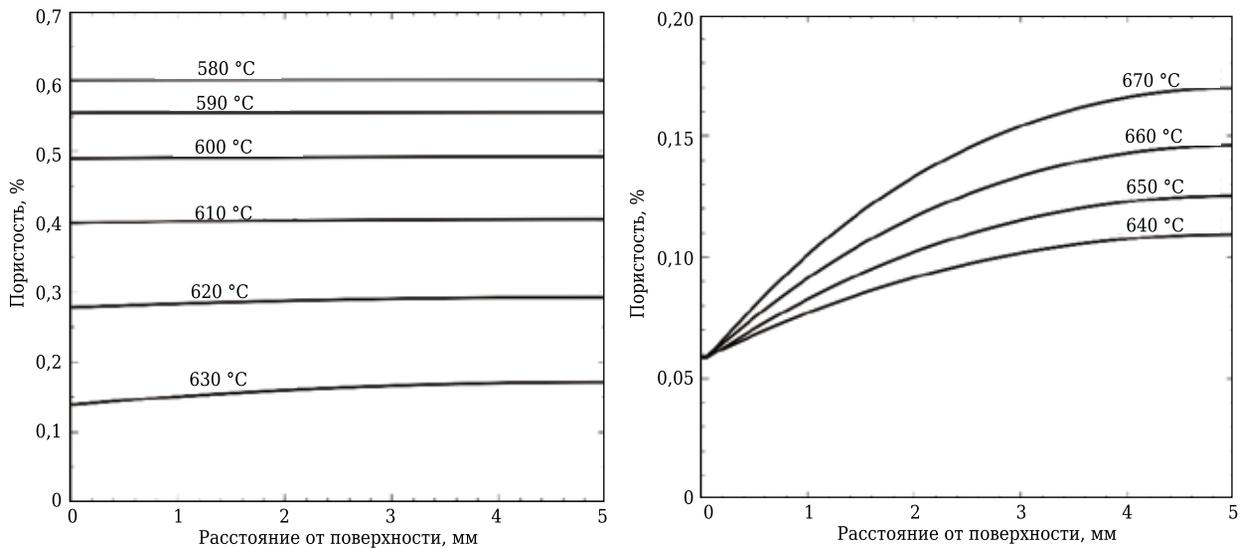


Рис. 6. Распределение конечной пористости заготовки по толщине преформы при разных температурах: а — 580–630 °С; б — 640–670 °С

заготовки и преждевременному прекращению подачи прекурсора вглубь пористой среды. Как результат, в материале образуется значительная неоднородность остаточной пористости. Причем на поверхности преформы к концу процесса формируются закрытые поры (температуры процесса выше 640 °С). Во втором случае изменение концентрации прекурсора незначительно, и поэтому происходит равномерное уплотнение пор по толщине заготовки. Однако вследствие низких скоростей осаждения матрицы к концу процесса уплотнение пор может не достигнуть предельного значения и тогда в материале образуется открытая пористость (температуры процесса ниже 640 °С). На рис. 6 показаны кривые распределения по толщине преформы остаточной пористости, достигаемые к концу процесса при различных температурах.

Необходимо отметить, что при низких температурах процесса (630 °С и ниже) ограничением окончания процесса было принято максимальное время процесса 400 ч, а не достижение минимальной пористости на поверхности образца. При этих температурах процесс уплотнения преформы мог бы продолжаться и дальше до достижения на поверхности преформы предела перколяции пористой среды (пористость равна 0,059). При этом остаточная пористость была бы предельно низкой с незначительной неоднородностью по толщине преформы. Однако время процесса было бы очень большим. Так, например, при 600 °С время процесса для максималь-

ного уплотнения преформы составляет 1440 ч, средняя остаточная пористость $\varphi_{\Sigma} = 0,068$, а отношение $\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$ не превышает 1,22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ICVI-процесса получены экспериментальные образцы КМК на основе органоморфных углеволокнистых каркасов Ипрескон® и SiC-матрицы из MC-прекурсора. Для разного времени уплотнения каркасов определена их остаточная пористость. Модифицированная математическая 1D-модель была использована для численного исследования уплотнения органоморфных каркасов с помощью ICVI-процесса. Полученные численные оценки изменения средней пористости КМК заготовки в течение всего процесса ICVI показывают их хорошее совпадение с экспериментальными результатами (разница не превышает 5,2 %). Проведенная оценка конечной средней пористости образцов КМК, полученных при различных температурах ICVI-процесса, показала, что при увеличении температуры от 580 до 640 °С средняя остаточная пористость уменьшается, а в диапазоне от 640 до 670 °С — увеличивается. Такая зависимость остаточной пористости заготовки объясняется нарастающей неоднородностью уплотнения преформы по мере роста температуры ICVI. С точки зрения возможности получения КМК с максимальной плотностью и минимальной неоднородностью матрицы по толщине заготовки оптимальной является температура 640 °С.

Библиографический список

1. **Bogachev, E. A.** Design, structure and properties of organomorphic composites as new materials / E. A. Bogachev // *Ceram. Int.* — 2019. — Vol. 45. — P. 9537–9543.
2. **Garshin, A. P.** Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

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

3. Handbook of ceramic composites; ed. by P. Narottam. — Banská Bystrica, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 554.

4. **Heidenreich, B.** C/SiC and C/C-SiC composites // in Ceramic matrix composites: materials, modelling and technology; ed. by Bansal, Narottam P., Lamon J. / John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. — P. 147–216.

5. **Timofeev, A.** Composites with silicon carbide matrix obtained from monomethylsilane by CVI method / A. Timofeev, E. Bogachev, A. Lahin // Proceedings of the 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC-5, Seattle (WA). — 2004. — P. 87–90.

6. **Bogachev, E. A.** MMS Technology: first results and prospects / E. A. Bogachev, A. V. Lahin, A. N. Timofeev // Ceram. Trans. — 2014. — Vol. 248. — P. 243–253.

7. **Chang, H.-C.** Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane / H.-C. Chang, T. F. Morse, B. W. Sheldon // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80. — P. 1805–1811.

8. **Kulik, V. I.** Modelling of SiC-matrix composite formation by thermal gradient chemical vapour infiltration / V. I. Kulik, A. V. Kulik, M. S. Ramm, Yu. N. Makarov // Mater. Sci. Forum. — 2004. — Vol. 457–460. — P. 253–256.

9. **Kulik, V. I.** Modeling of SiC-matrix composite formation by isothermal chemical vapour infiltration / V. I. Kulik, A. V. Kulik, M. S. Ramm, Yu. N. Makarov // J. Crystal Growth. — 2004. — Vol. 266. — P. 333–339.

10. **Пат. 2620810 RF.** Method of manufacturing of porous preform — basis of a composite material / Bogachev E. A., Elakov A. B., Beloglazov A. P., Denisov Yu. A., Timofeev A. N.; appl. 06.05.16; dated 29.05.17, Bul. № 16.

11. **Kogan, E. V.** Porous structure of carbon-carbon friction composites studied by gas adsorption and standard contact porosimetry techniques / E. V. Kogan, Yu. M. Volkovich, V. V. Kulakov [et al.] // Inorganic Materials. — 2012. — Vol. 48. — P. 676–679.

12. **Кулик, В. И.** Исследование термоградиентных процессов газофазного насыщения SiC-матрицей сложнопористых волокнистых каркасов с 3D-структурой / В. И. Кулик, А. В. Кулик, М. С. Рамм // Сб. трудов 1-го российского науч.-техн. симпозиума. «Интеллектуальные композиционные материалы и конструкции». — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — С. 36–41.

13. **Лапин, Ю. В.** Внутренние течения газовых смесей / Ю. В. Лапин, М. Х. Стрелец. — М.: Наука, 1989. — 368 с.

14. **Оран Э.** Численное моделирование реагирующих потоков / Э. Оран, Дж. Борис. — М.: Мир, 1990. — 660 с.

15. **Патанкар, С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости: пер. с англ. / С. Патанкар. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 152 с.

16. **Johnson, A. D.** Kinetics of SiC CVD: surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane / A. D. Johnson, J. Perrin, J. A. Mucha, D. E. Ibbotson // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97, № 49. — P. 12937–12948.

17. **Ohshita, Y.** Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH₃SiH₃ as a source gas / Y. Ohshita // J. Cryst. Growth. — 1995. — Vol. 147, № 1/2. — P. 111–116.

18. **Tago, T.** Numerical simulation of the thermal gradient chemical vapor infiltration process for production of fiber-reinforced ceramic composite / T. Tago, M. Kawase, Y. Ikuta, K. Hashimoto // Chemical Engineering Science. — 2001. — Vol. 56. — P. 2161–2170. ■

Получено 11.06.20

© Е. А. Богачев, В. И. Кулик, А. В. Кулик, А. С. Нилов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HEAT TREATMENT
г. Кельце, Польша

NEW DATE
14-16
October
2020

В. Н. Волов¹ (✉), д. т. н. А. П. Гаршин² (✉)

¹ ООО Петербургский абразивный завод «Ильич»
(ООО «ПАЗИ»), Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.3-13:661.657.5

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА РАЗНЫХ МАРОК

Приведены сравнительные данные синтеза кубического нитрида бора (КНБ) марки эльбор в системе Mg–B–N с использованием разных катализаторов на прессах усилием 25 МН (ДО044) за период 1997–2009 гг. Представлено описание технических характеристик КНБ разных марок эльбора в сравнении с порошками КНБ марок ABN (DeBeers) и CBN800 (Китай).

Ключевые слова: кубический нитрид бора (КНБ), реакционная шихта, примеси в КНБ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кубический нитрид бора (КНБ) является непревзойденным материалом (в том числе и по отношению к алмазу) в ряду сверхтвердых, тугоплавких и стойких к износу при обработке ими чугунов и закаленных сталей: микротвердость КНБ близка к значениям у кристаллов алмаза и существенно выше, чем у таких абразивных материалов, как корунд, SiC и B₄C [1, 2]. КНБ обладает более высокой абразивной способностью и износостойкостью по сравнению с этими материалами. Порошки КНБ и компакты из спеченных его микропорошков успешно используются [3, 4] для изготовления на их основе шлифовальных абразивных инструментов и лезвийного инструмента, используемых при обработке (шлифование и резание) изделий из сталей с твердостью HRC 42–65 и выше, твердых серых чугунов, а также титановых сплавов, керамики, пластиков, стеклопластиков, графитов, камней и других пород, войлока, кожи, ДСМ (древесно-стружечных материалов) и др. Изучение технологии синтеза КНБ и его свойств является актуальной задачей в современном машиностроении, и совершенствование технологии производства моно- и поликристаллического КНБ имеет большое значение для развития инструментального производства.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЬБОРА В СИСТЕМЕ Mg–B–N

В данной работе показано изменение качественных параметров порошков КНБ марки эльбор (ООО «ПАЗИ»), производимых на прессах усилием 25 МН (ДО044) в системе Mg–B–N с использованием разных технологий синтеза за период с 1997 по 2009 г.: при синтезе КНБ марок ЛКВ40 – ЛКВ50 с использованием катализатора на основе порошка магния с покрытием из гидроокиси магния (условное название Р.550) и при синтезе КНБ марок ЛКВ40Д – ЛКВ50Д с использованием катализатора на основе диборида магния (условное название Р.651).

Составы реакционной шихты, параметры реакционных ячеек и $p - T$ (давление – температура) параметры синтеза были подобраны разработчиками данных технологий эмпирически. Незначительное отклонение по содержанию лютого из исходных компонентов шихты или условий ее подготовки приводит к падению показателей выхода и качества КНБ.

Необходима постоянная корректировка установленных соотношений между компонентами реакционной шихты для каждой партии, исходя из точного химического анализа исходных материалов и учета внешних условий приготовления реакционной шихты. Необходимо регулировать как общее содержание катализатора, так и соотношение в нем магния и других компонентов, а также учитывать такие параметры, как индекс графитации ГНБ, его корреляция с содержанием кислорода в его кристаллической решетке [5].

Состав реакционной среды задавали выбором исходных компонентов с известным содержанием примесей и подбором соотношения этих компонентов с учетом всех возможных приме-



В. Н. Волов
E-mail: vnici@yandex.ru

А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

сей, вносимых в среду извне. Все компоненты шихты взвешивали на весах марки ВЛКТ-5000 с точностью 0,5 г и перед началом подготовки просушивали в печи СНОЛ4,0 при 100 °С до по-

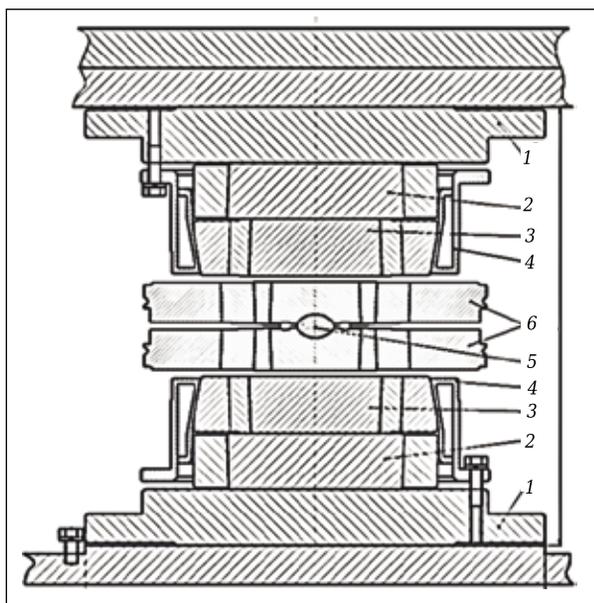


Рис. 1. Схема АВД конструкции ИСМ: 1 — плиты подкладные нижние; 2 — плиты подкладные промежуточные; 3 — плиты опорные; 4 — кожух охлаждающий; 5, 6 — блок-матрицы высокого давления

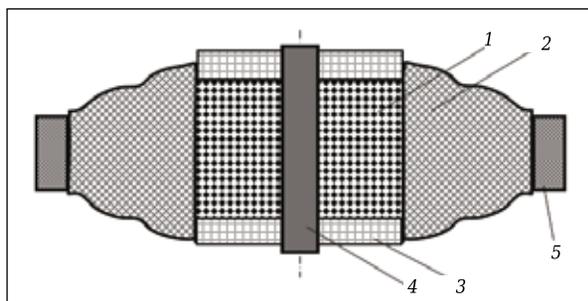


Рис. 2. Схема сборки реакционной ячейки: 1 — реакционная шихта; 2 — контейнер; 3 — изолирующие шайбы; 4 — нагреватель; 5 — пластиковая муфта

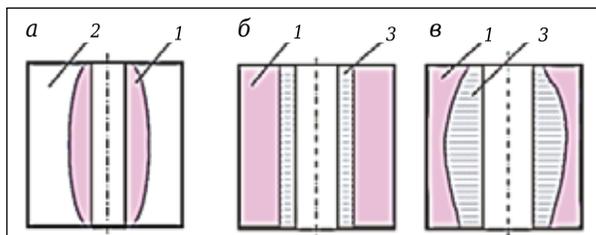


Рис. 3. Схема внешнего вида спеков при разной температуре: а — низкая температура; б — оптимальная температура; в — высокая температура; 1 — область образования КНБ; 2 — шихта, в которой не прошли реакции синтеза КНБ из-за низкой температуры; 3 — область спека с высокой температурой: обратный переход КНБ с образованием вторичного ГНБ

стоянного веса (обычно в течение 16–24 ч). Учитывали гигроскопичность реакционной шихты и количество влаги, которое шихта могла поглотить из воздуха. При проведении опытов в производственных условиях в цехе строго исполняли установленные регламенты сушки, подготовки и хранения всех используемых материалов и снаряженных контейнеров.

Основные операции производства (снаряжение камер высокого давления КВД и подготовка аппаратов высокого давления (АВД), синтез КНБ, обогащение продукта синтеза (ПС), классификация эльбора) осуществляли согласно рабочим инструкциям, действующим в ООО «ПАЗИ».

Синтез КНБ проводили на АВД типа «чечевица с лункой»: в блокматрицах со вставкой-матрицей из стали Р6М5 с диаметром лунки 60,5–63,0 мм, запрессованной в блок из трех колец из стали 35ХГСА (рис. 1). В работе использовали сборку реакционной ячейки с центральным нагревателем, с рабочим реакционным объемом около 20 см³ (рис. 2).

Существенную погрешность в результаты синтеза материалов при высоком давлении и температуре вносят $p - T$ условия. Определенную трудность представляет точное воспроизведение заданных параметров от опыта к опыту, что связано в том числе и с постепенным изменением конфигурации (профиля) самих АВД из-за пластической деформации, термической эрозии и разным (к тому же изменяющимся во времени) термическим расширением деталей АВД.

Оптимальные $p - T$ параметры синтеза подбирали, исходя из внешнего вида спека (рис. 3) так, чтобы область кристаллизации КНБ занимала максимальный объем спека при общем времени синтеза 5 мин — при мощности, соответствующей оптимальной температуре (см. рис. 3, б) для данного давления. Граница перехода от оптимального визуального вида спека к другому типу (см. рис. 3, в) составляла по мощности при данном давлении около 25–30 Вт (около 0,8–0,9 %), или около 10–12 °С.

Погрешность в воспроизводимости давления может удвоить ошибку: отклонения в давлении около $\pm 0,5$ кбар могут изменить температуру плавления катализатора на ± 20 °С. Отклонения в давлении, вызываемые разбросом массы реакционной ячейки (РЯ) и температуры блокматриц, минимизировали за счет использования в каждой серии опытов контейнеров одной партии с одинаковой массой и ограниченного количества пар блокматриц с близкой температурой. Найденную величину мощности, обеспечивающую средний вид спека (см. рис. 3, б), поддерживали для всей партии.

Также имеется погрешность, связанная с градиентами температуры и давления по применяемой реакционной ячейке, дающими значительные изменения в течение процесса кон-

центрации водорода, аммиака, других летучих соединений, и в целом катализатора по реакционной ячейке, изменением их концентраций в результате термобарической диффузии. Причем сами $p - T$ условия синтеза значительно зависят от содержания водорода в шихте [6, 7].

Точность поддержания температуры в отобранных спексах оценивается величиной около ± 20 °С или $\pm 1,6$ % в одном опыте и в серии опытов около ± 30 °С или $\pm 2,4$ % (при общей длительности времени нагрева 5 мин).

Полученный при синтезе продукт обогащали до не более 0,2 мас. % общего содержания примесей (ГНБ + углерод) по принятой промышленной схеме:

- дробление на центробежной мельнице до крупности мельче 630 мкм;
- деактивация остатков катализатора в дробленом продукте кипячением в воде с последующей промывкой и подсушиванием на инжекционном фильтре;
- удаление остатков катализатора травлением в соляной кислоте и царской водке (с последующей промывкой);
- удаление остатков ГНБ сплавлением с гидроксидом калия КОН при 400–450 °С в тиглях из нержавеющей стали (с последующей промывкой плава);
- удаление остатков графита флотацией в перекиси водорода или обработкой в хромовой смеси с последующей промывкой и сушкой.

Порошки КНБ, полученные в результате этих операций, проходили следующие этапы классификации:

- предварительный рассев порошков в наборе стандартных сит по ГОСТ 9206 на вибростенде;
- оценка качества порошков КНБ на соответствие требованиям гранулометрическому составу;
- оценка прочности порошков КНБ методом истирания (МПи) согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2–82;
- упрочнение прокаткой валком на столе порошков, не удовлетворяющих требованиям

прочности (разрушение слабых зерен). При необходимости проводили выборочную химическую очистку этих порошков в кислоте;

- конечный рассев порошков с доводкой качества до требований по грансоставу;
- оценка качества порошков КНБ: прочности на истирание (МПи) и прочности единичного зерна по ГОСТ 9206, по насыпному весу, РФА — определение содержания примеси оксида магния, ГНБ и углерода.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЬБОРА МАРОК ЛКВ40–ЛКВ50

На рынке для производства шлифовального инструмента наиболее востребованы крупнозернистые КНБ (фракция от 250 до 80 мкм, особенно 125/100), имеющие наибольшую цену и потребляемые на 100 %. Поэтому чем выше содержание таких КНБ в общем объеме выпуска и меньше количество низколиквидных фракций 63–40 мкм и мельче 5 мкм, тем выше рентабельность производства.

Все представленные в табл. 1 данные относятся к порошкам промышленного выпуска, то есть доведенные по чистоте, грансоставу и механической прочности до требований к торговой марке «Эльбор» ТУ 3978-019-05748371-97 марок ЛКВ40, ЛКВ40Д, ЛКВ50, ЛКВ50Д (рис. 4).

В табл. 2 приведены расчетные показатели степени превращения ГНБ в КНБ с 1997 по 2009 г.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПОРОШКОВ КНБ

Для работы и анализов использовали порошки зернистости 125/100, как наиболее удобной и показательной для сравнения, наиболее корректно отражающей общие результаты синтеза. Для их выделения применяли ситовой анализ с помощью контрольных сит по ГОСТ 9206.

Качество порошков КНБ оценивали по следующим характеристикам: насыпному весу, со-

Таблица 1. Показатели степени превращения по зернистостям порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 по технологии с условным названием Р.550 и Р.651 за 1997–2009 гг.

Зернистость	Технология Р.550 в период синтеза (степень превращения)				Технология Р.651 в период синтеза (степень превращения)			
	1997–2004 гг. (36,5 %)		2005–2009 гг. (40,0 %)		1999–2003 гг. (56,0 %)		2005–2009 гг. (65,7 %)	
	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %
>250	0,57	0,208	0,3	0,104	4,88	2,732	0,13	0,086
250/200	1,23	0,449	1,52	0,608	3,36	1,882	0,48	0,313
200/160	6,52	2,381	7,36	2,942	7,58	4,244	7,91	5,199
160/125	8,11	2,958	11,24	4,497	7,65	4,283	18,81	12,356
125/100	18,06	6,593	20,58	8,234	14,41	8,070	27,32	17,952
100/80	15,55	5,676	17,40	6,960	13,69	7,664	14,17	9,310
80/63	13,40	4,891	14,94	5,976	9,82	5,500	11,15	7,326
63/50	14,25	5,201	11,76	4,704	14,69	8,226	8,31	5,460
50/40	7,90	2,884	6,30	2,520	6,74	3,744	3,94	2,589
<40	12,24	4,468	8,07	3,228	14,94	8,366	6,34	4,165
250/100, %	33,92	12,382	40,70	16,281	33,0	18,48	54,5	35,82

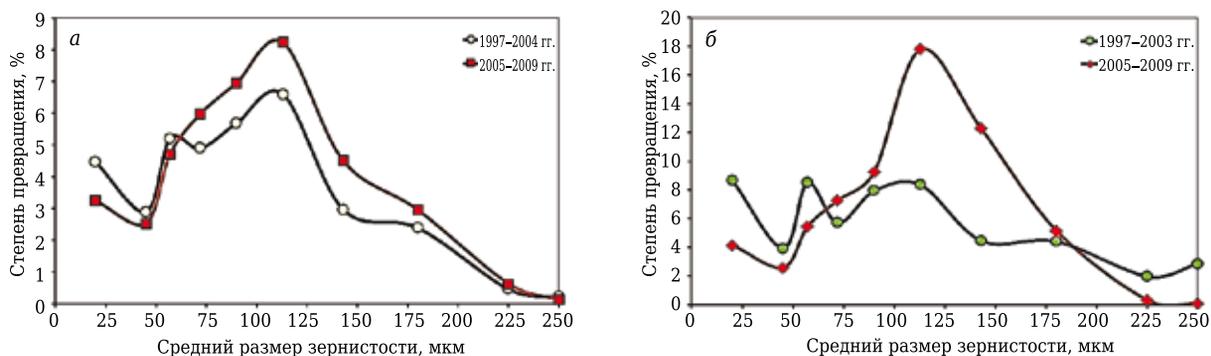


Рис. 4. Сравнительные показатели степени превращения порошков эльбора по зернистости: а — P.550; б — P.651

Таблица 2. Степень превращения ГНБ в КНБ в период с 1997 по 2009 г.

Марка (технология)	Степень превращения, %, в период				Изменение степени превращения, %	
	1997–2004 гг.		2005–2009 гг.			
	общая	250/100	общая	250/100	общей	250/100
ЛКВ50 (P.550)	36,5	12,4	40,0	16,3	+9,6	+31,5
ЛКВ40Д (P.651)	56,0	18,5	65,7	35,8	+17,3	+93,8

держанию оксида магния (основной примеси в КНБ), механической прочности порошков зернистости 125/100 при сжатии и истирании, а также термостойкости.

Насыпной вес измеряли на приборе с тарированным объемом $1 \pm 0,01 \text{ см}^3$. Прибор представлял собой стаканчик высотой 50 мм с тонкой металлической воронкой во всю глубину стаканчика. Для определения насыпного веса выполняли следующие операции: порошок засыпали в стаканчик через воронку, далее воронку извлекали для равномерного распределения порошка по объему стаканчика, затем лишний порошок с поверхности удаляли ровным ножом, а порошок из стаканчика взвешивали на весах ВЛКТ-500 с точностью 0,001 г. Измерение для одного образца выполняли 3 раза и рассчитывали среднее значение. Полученный в результате проведенных измерений вес являлся истинным насыпным весом, г/см^3 .

Содержание примеси оксида магния в КНБ определяли методами РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 и ДРОН-2.0 (режим съемки 40 кВ, 20 мА, Cu K_α -излучение, фильтр Ni). Метод определения массовой доли оксида магния основан на сравнительном измерении интегральной интенсивности рентгеновского дифракционного отражения (220) MgO в анализируемой пробе КНБ (I_o) и в материале с известной массовой долей MgO (чистотой не ниже ЧДА) (I_к) в интервале углов 60–64 град. Массовую долю содержания оксида магния X(MgO), %, определяли по формуле: $X(\text{MgO}) = [0,23 \cdot (I_o)/(I_k)] / [1 - 0,77 \cdot (I_o)/(I_k)] \cdot 100$, %, где числовое значение 0,23 — экспериментально определенное отношение массовых коэффициентов поглощения рентгеновских лучей для фаз BN и MgO, $0,23 = \mu_{\text{BN}} / \mu_{\text{MgO}}$.

Исследуемые образцы КНБ измельчали в ступке Абиха до размера мельче 100 мкм. Пробу набивали в 2 кюветы глубиной 0,5 мм, уплотняли стеклянной пластинкой и пропитывали спиртовым раствором клея БФ.

Интегральную интенсивность определяли как разницу суммарной интенсивности дифракционного отражения и фона. Съемку производили 2 раза для двух параллельных образцов. Массовую долю оксида магния вычисляли по среднему арифметическому четырех замеров.

Механическую прочность полученных порошков КНБ оценивали двумя методами: по методике прочности единичного зерна согласно ГОСТ 9206 и прочности при истирании МПи согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2-82 [12].

Для определения прочности порошков узко классифицированной фракции КНБ при относном статическом сжатии единичные кристаллы КНБ или алмаза (АС) помещали в прибор между двумя параллельными полированными корундовыми пластинами. Прибор позволяет плавно, со скоростью увеличения нагрузки 5–20 Н/мин, увеличивать нагрузку на кристалл до момента его разрушения, которое фиксируется при помощи микроскопа визуально. Это разрушение, как правило, сопровождается характерным щелчком.

Количество зерен, подвергаемых испытанию, для получения достоверных статистических данных было не менее 50 шт. для образца порошков.

На основе проведенных испытаний определяли:

– среднюю нагрузку разрушения зерна P_{cp} в образце порошков по формуле $P_{cp} = \Sigma P_i / n$, где P_i — значение величины разрушающей нагрузки для

каждого зерна, N ; n — число разрушенных зерен данной узкой фракции;

– относительную ошибку измерений (коэффициент вариации) f_p по формуле:

$$f_p = (\sigma_p / P_{cp}) \cdot 100 \%,$$

где σ_p — средняя квадратичная ошибка, $\sigma_p = \sigma/\sqrt{n}$.

Достоинством данного метода является сопоставимость результатов и получение данных, позволяющих судить о неоднородности образца порошков по разрушаемости. Недостатком метода является его трудоемкость, заключающаяся в необходимости проведения большого количества параллельных измерений для получения достоверных результатов.

Механическую прочность при истирании (МПи) согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2-82 [12] определяли с помощью специального прибора (рис. 5) по остатку на сите (%) пробы порошков весом 1 карат или 2 карата после 10 оборотов истирания пробы в специальной ступке пуансоном из закаленной стали диаметром 30 мм и весом 1,0 кг и последующим рассевом на сите на номер меньше (для зернистости 125/100 использовали контрольные сита с размером ячейки 80 мкм).

Между этим методом и методом измерения прочности единичного зерна по ГОСТ 9206 есть корреляционная зависимость в достаточно широких пределах, и данный метод позволяет очень быстро произвести оценку средней величины прочности порошков КНБ. Это позволило определить, соответствует ли проба порошков требованию ГОСТ 9206 по прочности или требуется упрочнение (разрушение частиц эльбора с пониженной прочностью одним из способов механического воздействия: прокаткой валком, дроблением в центробежной мельнице или обдавливанием в пресс-форме).

На рис. 6 показано соотношение МПи и механической прочности МП единичного зерна порошков КНБ.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ПОРОШКОВ КНБ

Термостойкость порошков КНБ оценивали по степени снижения их прочности после термообработки порошков и измеряли в процентах к исходной прочности. У термообработанных порошков КНБ изучали те же параметры качества: МП единичного зерна при сжатии и насыпной вес.

Пробы исследуемых порошков КНБ зернистостью 125/100 массой 10–50 карат подвергали термоциклированию в муфельной электропечи в фарфоровых лодочках на воздухе при 1010–1020 °С по схеме, описанной в работе [8]. Циклы нагрев – остывание общей длительностью 10 мин проводили 30 раз: нагрев за 4 мин от 60–80 до 1010–1020 °С; выдержка 2 мин при 1020 °С; остывание до 60–80 °С за 4 мин на стальной плите с водным охлаждением.

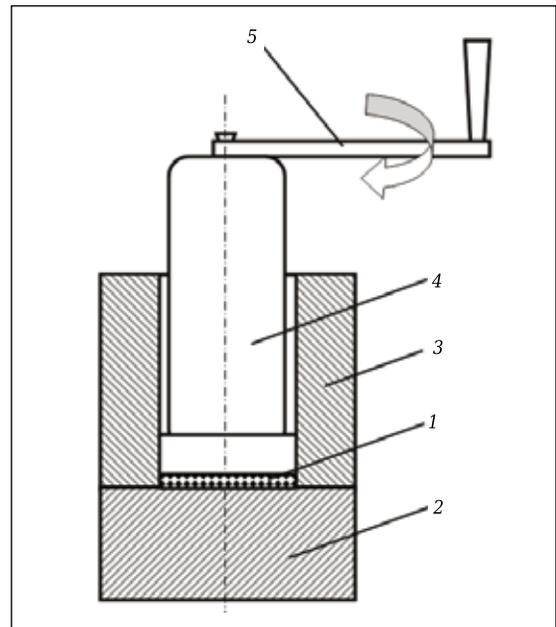


Рис. 5. Прибор для измерения МПи: 1 — образец порошка КНБ (алмаза); 2 — ступка; 3 — матрица; 4 — пуансон; 5 — ручка

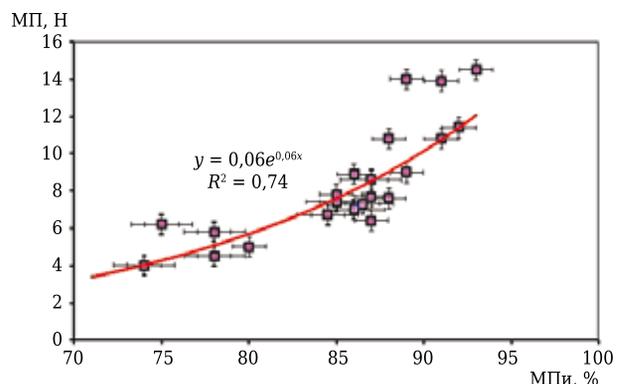


Рис. 6. Соотношение МПи и МП единичного зерна порошков КНБ

При сравнительных испытаниях порошков КНБ разных марок также оценивали их устойчивость к окислению: потерю веса порошков, %, после термообработки при 1080 °С в течение 60 мин, последующего кипячения в течение 20 мин в растворе 10 %-ной соляной кислоты и промывки этиловым спиртом (для растворения боратов магния и окиси бора с их поверхности).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КНБ РАЗНЫХ МАРК

На рис. 7, 8 показаны диаграммы распределения по МП единичного зерна порошков КНБ разных марок эльбора исходных порошков и после термообработки (30 циклов 80–1020 °С) для зернистости 125/100 и 125/106 для марки СВN800. Измерения механической прочности проведе-

ны согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2. В измерениях использовали по 100 шт. кристаллов от каждого образца. МП порошков до и после термообработки составила 6,2 и 4,4 Н для порошка ЛКВ40Д, а также 9,6 и 4,9 Н для порошка ЛКВ50, соответственно (см. рис. 7). Уплотненные кристаллы в порошке ЛКВ50 составляют около 15 %. МП порошков КНБ марки СВН800 до и после термообработки составила 8,4 и 6,4 Н соответственно. Уплотненные кристаллы в этом порошке составляют около 25 %.

На рис. 9 показаны микрофотографии порошков эльбора зернистостью 125/106 марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д.

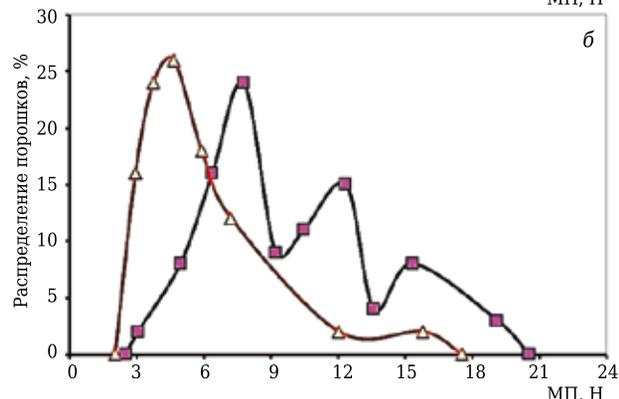
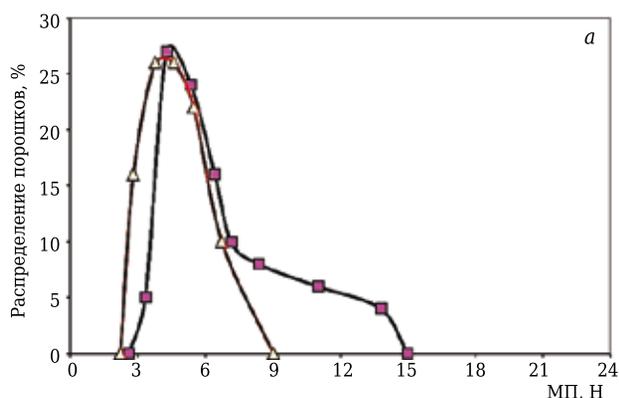


Рис. 7. Распределение порошков эльбора ЛКВ40Д (а) и ЛКВ50 (б) по МП до (■) и после термообработки (Δ)

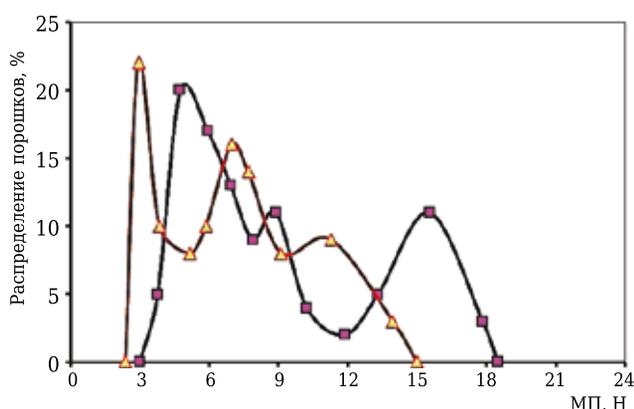


Рис. 8. Распределение порошков КНБ марки СВН800 (Китай) по МП до (■) и после термообработки (Δ)

Большая часть кристаллов в порошках КНБ, синтезируемых в системе Mg–B–N, имеет блочное строение [9], обусловленное высокой вязкостью среды кристаллизации. Между марками эльбора имеются различия, связанные с присутствием в расплаве модификаторов, меняющих свойства среды кристаллизации.

Морфология кристаллов КНБ у марок ЛКВ40 и ЛКВ50 (см. рис. 9, а, б) различается незначительно. Порошки эльбора ЛКВ40 имеют более низкий насыпной вес, меньшую прочность за счет большего содержания в общей массе порошков сrostков и агрегатов. В порошках эльбора ЛКВ50 содержание сrostков и агрегатов ниже, так как основная часть этих порошков получена, как правило, из эльбора марки ЛКВ40 после разрушения частиц с пониженной прочностью одним из способов механического воздействия — прокаткой

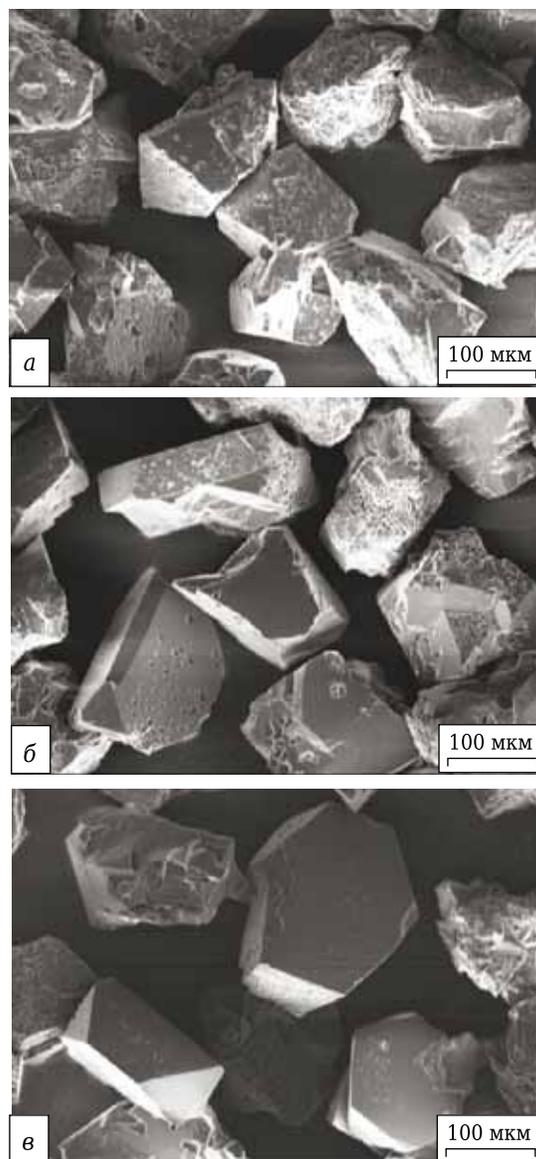


Рис. 9. Микрофотография порошка эльбора марки ЛКВ40 (а), ЛКВ50 (б) и ЛКВ40Д (в) зернистостью 125/106

валком, дроблением в центробежной мельнице или обдавливанием в пресс-форме. После термообработки показатель механической прочности этих порошков становится близок к показателю для ЛКВ40Д и ЛКВ50Д, а порошки КНБ становятся более однородными по свойствам.

Порошки эльбора ЛКВ40Д, ЛКВ50Д (см. рис. 9, в) имеют пониженный насыпной вес, отличаются большей дефектностью самих монокристаллов: кристаллы более блочные; на их поверхности наблюдаются многочисленные каверны и ямки травления (места захвата примеси оксида магния и выхода дислокаций на поверхность граней), грани многих кристаллов выглядят как мозаичные. Относительно низкая величина прочности этих порошков связана с тем, что в порошках эльбора ЛКВ40Д, ЛКВ50Д практически нет уплотненных кристаллов в отличие от ЛКВ40 и ЛКВ50 (до 15–20 %), а также с относительно большим содержанием примеси оксида магния. По диаграмме распределения МП (см. рис. 7, а) видно, что порошки эльбора ЛКВ40Д исходно однородные по строению — на кривой наблюдается один максимум. После термообработки эти порошки КНБ становятся еще более однородными по свойствам.

Неоднородность формы кристаллов КНБ и их строения в порошках эльбора ЛКВ50 хорошо проявляется на диаграмме распределения МП: наблюдаются три максимума содержания кристаллов с прочностью 8, 12 и 15 Н (см. рис. 7, б).

На диаграмме распределения МП для порошков КНБ марки CBN800 (см. рис. 8) также наблюдаются три максимума при 5, 9 и 16 Н. Порошки КНБ этой марки после термообработки сохраняют свою неоднородность по свойствам.

Наличие второго дополнительного пика на диаграммах распределения МП для ЛКВ50 (и CBN800 соответственно) можно объяснить неоднородностью формы кристаллов: пик 12 Н (9 Н) соотносится с присутствием 15 % (25 %) уплотненных кристаллов, требующих большей нагрузки для разрушения. За наличие третьего дополнительного пика 15 Н (16 Н) отвечают кристаллы повышенной прочности с мелкоблочным характером разрушения.

Общую прочность порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 можно повысить за счет увеличения доли кристаллов с мелкоблочным характером разрушения и снижения доли кристаллов с пониженной прочностью (сростков, агрегатов), а также уменьшения содержания основной примеси в КНБ (оксида магния).

Еще одним результатом проведенных технологических работ стало повышение качественного уровня (выросли общая прочность и их термостойкость) основных марок порошков КНБ (ЛКВ40 и ЛКВ50), выпускаемых на ООО «ПАЗИ» после 2005 г. Для сравнения приведены параметры МП для других порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ» ЛКВ60, ЛКВ100, борей В2, а также марок КНБ АВН производства De Beers и CBN800 (Китай). В табл. 3 и на диаграммах (рис. 10–12) приведены сравнительные данные по термостойкости и устойчивости к окислению разных марок КНБ.

Пониженная устойчивость к окислению порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 может быть связана не только с морфологией этих порошков (развитая поверхность кристаллов с мозаичными гранями), но и с элементным составом поверхности КНБ. В работе [10] отмечено очень высокое содержание примесей углерода и кислорода в поверхностном слое граней КНБ (синтез в системе Li–B–N), измеренное методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии до 40 и 12 % соответственно. Присутствие кислорода объяснено образованием на поверхности КНБ оксинитрида бора типа B_xON_y , в котором около половины атомов бора и азота связаны с кислородом. Присутствие углерода связано с его диффузией из графитового нагревателя в реакционную зону и захватом поверхностными слоями кристаллов КНБ на конечных стадиях роста. В работе [11] показано, что в порошках КНБ, синтезированных в системе Mg–B–N в среде кристаллизации с меньшим содержанием кислорода (катализатор на базе MgB_2), в приповерхностном слое кристаллов КНБ наблюдается относительно большее содержание примесей углерода от 30 до 54 %, чем в порошках КНБ, синтезированных в среде кристаллизации с высоким содержанием кислорода (катализатор на базе $Mg-Mg(OH)_2$): в них содержание углерода также высокое (от 25

Таблица 3. Свойства КНБ зернистостью 125/106*1 при термообработке при 1080°C в течение 1 ч

Показатель	Марка								
	ЛКВ40	ЛКВ50	ЛКВ60	ЛКВ100	В2	ABN200	ABN300	ABN600	ABN800
Исходная МП единичного зерна, Н	4,5	8,4	9,0	8,8	14,0	7,7	6,4	11,0	11,5
МП после термообработки при 1080 °С, Н	3,2	4,0	6,4	7,0	10,1	4,5	5,0	8,7	10,0
Снижение МП*2	1,3 / 28,9	4,4 / 55,0	3,5 / 35,2	1,8 / 20,0	3,9 / 27,9	3,2 / 41,2	1,4 / 21,9	2,3 / 20,9	1,5 / 13,0
Потеря веса, %	10,7	9,3	7,5	2,0	4,8	7,6	6,0	5,7	3,1

*1 Борей В2 и эльбор ЛКВ40 зернистостью 125/100.
*2 В числителе указано снижение МП, Н, в знаменателе — снижение МП, %.

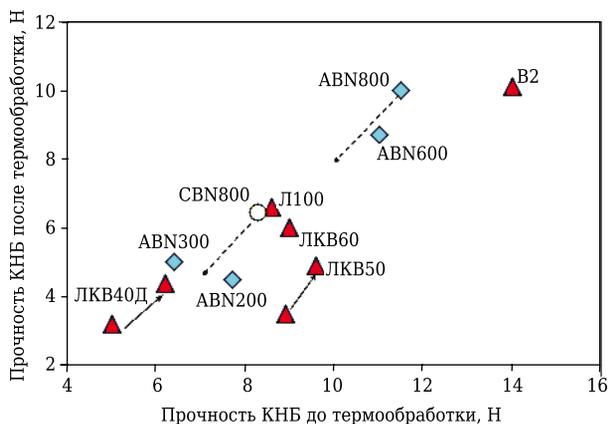


Рис. 10. Изменение термостойкости КНБ разных марок: ▲ — эльбор производства ООО ПАЗИ; ◆ — КНБ АВН; ○ — СВН800. Изменение механической прочности в 2008 г. по отношению к 2004 г. показано сплошной стрелкой. Порошки КНБ марок СВН800, АВН800 имеют уплощенную форму, что завышает их реальную величину прочности (показано стрелкой со штрихом)

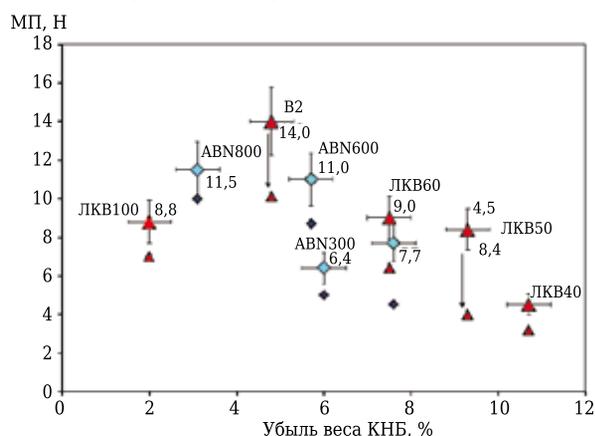


Рис. 11. Устойчивость к окислению КНБ разных марок: ▲ — эльбор производства ООО ПАЗИ; ◆ — КНБ производства DeBeers

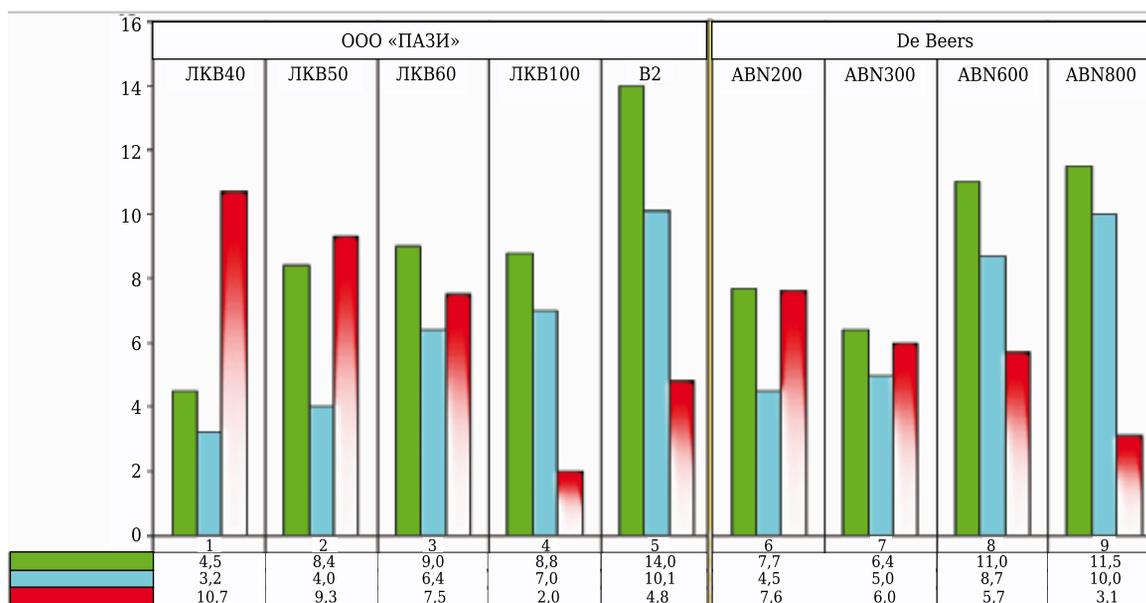


Рис. 12. Прочность, термостойкость, и устойчивость к окислению КНБ разных марок: ■ — МП, Н; ■ — МП после термообработки, Н; ■ — убыль веса, %

до 32 %). При этом содержание кислорода в поверхностном слое КНБ, измеренное в этой работе, для сред кристаллизации как с высоким, так и с низким содержанием кислорода примерно одинаково для всех зернистостей (9–12 %) [11].

Учитывая, что условия обогащения порошков КНБ одинаковы для всех марок эльбора, т. е. состав хемосорбированных примесей, привнесенных на поверхность порошков КНБ воздействием кислот и щелочей, не должен заметно отличаться, то за устойчивость к окислению порошков КНБ марки Эльбор должны отвечать в первую очередь примеси углерода на поверхности и морфология этих порошков. В порошках эльбора ЛКВ40 и ЛКВ40Д наблюдается самая низкая устойчивость к окислению. Эти порошки имеют наиболее развитую поверхность кристаллов и повышенное содержание примеси углерода на поверхности. В порошках КНБ марок АВН на устойчивость к окислению может оказать влияние комплекс других примесей, хемосорбированных порошками при их обогащении.

Марка ЛКВ100 имеет самый высокий показатель по термостойкости и устойчивости к окислению по сравнению со всеми изученными марками КНБ, а марка Борей В2 имеет самый высокий показатель МП.

Необходимо отметить, что за счет доработки технологии подготовки реакционной шихты и оптимизации $p - T$ параметров синтеза уровень всех марок эльбора ЛКВ–40–50, –60, –100 можно повысить по прочности единичного зерна еще на 15–25 % (до 10–11 Н/зерно), а потерю прочности при термообработке снизить до 5–10 %. В табл. 4 приведены сравнительные характеристики порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ».

Таблица 4. Характеристики порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ»

Параметры	Марка					
	ЛКВ40	ЛКВ40Д	ЛКВ50	ЛКВ50Д	ЛКВ60	ЛКВ100
Цвет, вид	Блестящие порошки черного цвета, встречается до 10 % полупрозрачных и белесых кристаллов	Порошки черного цвета, блеск ниже, чем у ЛКВ40, из-за высокой блочности и мозаичной поверхности кристаллов	Блестящие порошки черного цвета, встречается до 5 % полупрозрачных и белесых кристаллов	Порошки черного цвета, блеск ниже, чем у ЛКВ50, из-за высокой блочности и мозаичной поверхности кристаллов	Блестящие порошки черного, коричневого цвета, встречается до 15 % прозрачных янтарных кристаллов	Блестящие порошки черного цвета с высокой блочностью кристаллов
Габитус – форма кристаллов	Сростки, блочные кристаллы с мозаичной поверхностью октаэдрического габитуса, монокристаллы и их обломки до 40 %	Сильноблочные кристаллы октаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность	Сростки, блочные кристаллы октаэдрического габитуса, обломки монокристаллов. Кристаллы с мозаичной поверхностью. Содержание монокристаллов до 60 %	Сильноблочные кристаллы октаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность	Монокристаллы тетраоктаэдрического габитуса и блочные изометричные сростки. Содержание монокристаллов до 70 %	Блочные кристаллы тетраоктаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность. Содержание монокристаллов до 60 %
Термостойкость	Низкая — на уровне ABN200	Повышенная	Низкая — на уровне ABN200	Повышенная	Прочность и термостойкость — на уровне ABN300	Высокая — на уровне ABN600
Устойчивость к окислению	Низкая	Низкая	Пониженная	Низкая	Средняя	Высокая
Особенности работы в инструменте	Хорошее удержание в керамической и органической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием. Лучший материал для инструмента на органической связке	Хорошее удержание в керамической и органической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием. Лучший материал для инструмента на органической связке	Хорошее удержание в керамической и гальванической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в органической, керамической и гальванической связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием
МП при сжатии единичного зерна для фракции 125/106, Н	6–7	5–6	8–10	7–8	9–10	8,5–10
МП фракции 125/106, % в среднем	79–83	79–83	84–90	84–88	88–92	88–92
Насыпной вес, г/см ³	1,58–1,65	1,56–1,63	1,63–1,70	1,58–1,65	1,73–1,76	1,70–1,74
Примеси, мас. %, не более:						
Mg _{общ}	2,0	2,2	2,0	2,2	0,2	2,0
С				0,4*		
α-VN				0,2*		
другие				0,2*		

* Содержание данных примесей определяется условиями обогащения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пониженная устойчивость к окислению порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д, ЛКВ50Д может быть объяснена присутствием повышенного содержания примеси углерода на поверхности кристаллов КНБ этих марок и развитой поверхностью этих порошков.

Порошки КНБ марки «Эльбор» имеют повышенное содержание примеси окиси магния и при работе в шлифовальном инструменте должны показывать пониженную стойкость, так как в процессе шлифования в точке контакта режущей кромки кристаллов КНБ и металла разви-

ваются высокая температура, которая должна провоцировать разрушение кристаллов КНБ в силу большой разницы ТКЛР оксида магния и КНБ. Данное явление должно облегчать выкрашивание затупившихся кромок кристаллов (т. е. облегчать их самозатачивание), что повышает производительность инструмента с КНБ марки «Эльбор» при шлифовании.

Особенности морфологии порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д, ЛКВ50Д: повышенная блочность кристаллов, мозаичная поверхность граней, относительно других марок КНБ пониженная устойчивость к окислению —

обеспечивают активное взаимодействие этих порошков с материалами связок и образование прочного сцепления со связками в шлифовальном инструменте.

Совокупность указанных особенностей порошков КНБ марки «Эльбор» обеспечивает высокую работоспособность данных порошков в инструменте на керамической, органической и на гальванической связках.

Авторы выражают благодарность за содействие в работе и советы С. П. Богданову и В. А. Песину.

Библиографический список

1. **Дуб, С. Н.** Микротвердость, вязкость разрушения и хрупкость монокристаллов кубического нитрида бора. Производство и применение сверхтвердых материалов : сб. науч. трудов / С. Н. Дуб, А. Н. Соколов. — Киев : ИСМ АН УССР, 1983. — С. 72–75.
2. **Гаршин, А. П.** Абразивные материалы и инструменты. Технология производства : уч. пособие / А. П. Гаршин, С. М. Федотова ; под общ. ред. проф. А. П. Гаршина. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 1010 с.
3. **Лысанов, В. С.** Эльбор в машиностроении / В. С. Лысанов, В. А. Букин, Б. А. Глагоевский [и др.]. — Л. : Машиностроение, 1978. — 280 с.
4. **Гаршин, А. П.** Материаловедение. Сверхтвердые материалы в машиностроении : уч. пособие для бакалавриата и магистратуры / А. П. Гаршин, Т. М. Связкина. — М. : РУСИАНС, 2019. — 114 с.
5. **Перфилов, С. А.** Влияние физико-химических характеристик ГНБ на процесс синтеза шлифпорошков и монокристаллов сфалеритоподобного нитрида бора : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М. : МИСИС, 1990.
6. **Верещагин, Л. Ф.** Синтез монокристаллов кубического нитрида бора в системах, содержащих водород / Л. Ф. Верещагин, И. С. Гладкая, Г. А. Дубницкий, В. И. Слесарев / Изд. АН СССР. Неорганические материалы. — 1979. — Т. 15, № 2. — С. 256–259.

7. **Бурдина, К. П.** Химические аспекты синтеза кубического нитрида бора : автореферат ... дис. докт. хим. наук. — М. : МГУ, 2000.
8. **Богданов, С. П.** Влияние примесей на прочность зерна кубического нитрида. Проблемы рудной и химической электротермии : сб. трудов Всероссийской науч.-техн. конф. «Электротермия-2010» (1–3 июня 2010 г., СПб) / С. П. Богданов ; под ред. Ю. П. Удалова. — СПб. : Проспект науки, 2010. — С. 44–52.
9. **Никитина, Т. П.** Микроструктурно-морфологический анализ кубического нитрида бора / Т. П. Никитина // Труды ВНИИАШ. — 1974. — № 15.
10. **Алешин, В. Г.** Исследование состава поверхности кубического нитрида бора методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов : сб. науч. трудов / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, А. Н. Соколов, М. Г. Чудинов. — Киев : ИСМ АН УССР, 1985. — С. 32–36.
11. **Нешпор, В. С.** Химический состав поверхности структурных разновидностей нитрида бора / В. С. Нешпор, Е. П. Денисов, В. А. Пономаренко, В. М. Давиденко // Сверхтвердые материалы. — 1995. — № 6. — С. 3–6.
12. **ТУ ОСТ2 МТ79-2-82** «Материалы шлифовальные из эльбора». ■

Получено 11.06.20

© В. Н. Волон, А. П. Гаршин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. **И. Н. Тихомирова** (✉), к. т. н. **А. В. Макаров**, Зин Мин Хтет

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

УДК 666.998-127:[622.367.8+661.683.3

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВСПУЧЕННОГО ВЕРМИКУЛИТА И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

Исследованы свойства теплоизоляционных материалов, изготовленных на основе вспученного вермикулита и жидкостеклольного связующего, полученного путем вспенивания с помощью газообразующего агента (пенообразователя) и объемно отвержденного за счет химической реакции с кремнефтористым натрием. Определено соотношение между количеством связующего и наполнителя, которое позволяет формовать изделия методом литья и получать материалы с разными прочностью, теплопроводностью и плотностью.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, натриевое жидкое стекло, силикатный мольд, коэффициент вспенивания, пенообразователь, отвердитель, вспученный вермикулит.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ опыта различных стран в решении проблемы энергосбережения показывает, что одним из наиболее эффективных путей ее решения является сокращение потерь тепла через ограждающие конструкции зданий, сооружений, промышленного оборудования [1]. Повышение цен на электроэнергию и теплоносители вызывает необходимость разработки более эффективных теплоизоляционных материалов, изделий и конструкций из них, отличающихся простотой, экономичностью и конкурентоспособностью. Класс высокопористых огнеупорных керамических материалов достаточно широк. Однако многие отрасли испытывают потребность в дешевых негорючих материалах, способных выдерживать температуру в диапазоне от 500 до 1000 °С. Использование для этого вяжущих материалов гидратационного твердения (за исключением глиноземистого цемента) не позволяет достичь этой цели, так как при действии высоких температур они активно дегидратируются и подвергаются деструкции. Всем этим требованиям отвечают щелочносиликатные утеплители [2, 3]. Эти материалы недорогие и абсолютно негорючие, как и пенобетоны

на портландцементе, в отличие от органополимерной теплоизоляции.

Существуют два вида теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла: горячего и холодного вспенивания. Процесс вспенивания первых происходит при относительно высоких температурах (350–550 °С) вследствие выделения химически связанной воды из размягченного нагреванием стеклообразного гидросиликата. Вторые вспениваются при комнатной или слегка повышенной (до 100 °С) температуре в результате химической реакции жидкого стекла с пенообразователем или механического процесса (технология ячеистого бетона) [2].

Неорганические теплоизоляционные материалы обладают высокой долговечностью и экологической чистотой. В то же время они имеют некоторые недостатки: более высокую по сравнению с органическими материалами среднюю плотность и повышенную теплопроводность, что ограничивает их широкое применение при теплоизоляции зданий и сооружений. Однако по пожарной безопасности, срокам службы и ремонтпригодности теплоизоляция на основе минеральных компонентов более эффективна, хотя из-за низкой средней плотности имеет невысокую механическую прочность [4]. Композиты из натриевого жидкого стекла широко используют в строительстве в качестве теплоизоляции разных строительных конструкций и деталей.

Цель настоящей работы — оптимизация составов сырьевых смесей, условий их обработки и исследование свойств теплоизоляционных ма-



И. Н. Тихомирова
E-mail: tichom_ots@mail.ru

териалов, изготовленных на основе вспученного вермикулита и жидкостекольного связующего, которое механически вспенивали с помощью пенообразователя.

Технология изготовления образцов предполагает дозирование в жидкое стекло отвердителя, пенообразователя и модифицирующих добавок (при необходимости). Затем полученную массу интенсивно взбивают с помощью миксера. После образования устойчивой пены в нее постепенно вводят вермикулит, следя за тем, чтобы не происходило заметного снижения объема пены и расслаивания массы. Приготовленную литейную массу заливают в формы. Из-за высокой адгезии массы к металлам рекомендуется использовать пластиковые формы, а при получении изделий сложной конфигурации необходимо применение разъемных форм. Через 1 сут твердения при комнатной температуре образцы извлекают из форм и далее выдерживают при комнатной температуре и влажности в течение 3, 7, 14 и 28 сут. Перед испытаниями образцы высушивают при 120 °С до постоянной массы.

Микроструктуру, истинную плотность и открытую пористость образцов исследовали на

оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. Теплопроводность определяли на приборе ИТП-МГ4 «100», пористость — на основе оценки кажущейся и истинной плотности, а также открытой пористости на гелевом пикнометре АссуРус 1340. В качестве связующего использовали натриевое жидкое стекло, выпускаемое по ГОСТ 13078–81 российскими производителями, в качестве пенообразователя — ПБ-Люкс, в качестве наполнителя — вспученный вермикулит, в качестве отвердителя — кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 .

При создании теплоизоляционных материалов вермикулит является традиционным легким наполнителем, который применяется в сочетании со многими минеральными вяжущими веществами. Он обладает прекрасными теплозащитными свойствами, но имеет ряд недостатков. В частности, вермикулит — мягкий минерал с невысокой прочностью, при соприкосновении с водой и водными растворами может впитывать большое количество жидкой фазы, существенно набухая при этом. В эксперименте был использован вспученный вермикулит фракции 1–2 мм. При этом с учетом низкой прочности этого наполнителя авторы изначально ориентировались на его невысокий коэффициент вспенивания K_v , который изменяли от 2 до 5, для достижения приемлемой прочности конечного материала. Для этого концентрацию пенообразователя $c_{по}$ варьировали от 2 до 8 % (от массы жидкого стекла). Длительность взбивания пены 2 мин.

Было замечено, что для обеспечения литейных свойств пеномассы необходим более высокий расход жидкого стекла, чем при использовании других легких наполнителей. Это объясняется тем, что чешуйки вермикулита активно впитывают силикатный раствор и формовочная влажность пеномассы быстро снижается.

На рис. 1, 2 показаны зависимости предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов с разным содержанием вермикулита при воздушно-сухом твердении. Видно, что $\sigma_{сж}$ плотных жидких стекол с невысоким значением силикатного модуля M , вспененных до $K_v = 5$, оказался менее 1 МПа. Динамика прочности в целом отличается тем, что образцы такого состава набирают прочность очень быстро в первые 3 сут, достигая максимального $\sigma_{сж}$ через неделю. При этом наибольший $\sigma_{сж}$ показывают составы, содержащие 22–25 % вермикулита. При $\tau > 7$ сут $\sigma_{сж}$ либо не увеличивается, либо даже снижается, что особенно характерно для образцов с содержанием вермикулита более 22 %. Таким образом, процессы, сопровождающие твердение композиций и высыхание образцов в отдаленные сроки, имеют деструктивный характер, и это связано именно с характерными особенностями вермикулита и его количеством.

Это можно объяснить следующим образом: снижение влажности при высыхании приводит

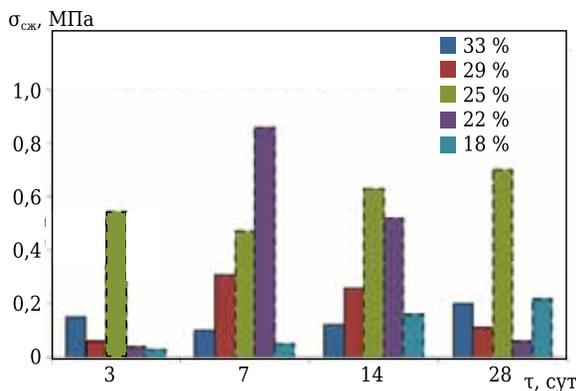


Рис. 1. Динамика предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, плотность $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_v = 5$, $c_{по} = 8 \%$) с разным содержанием вермикулита в процессе твердения

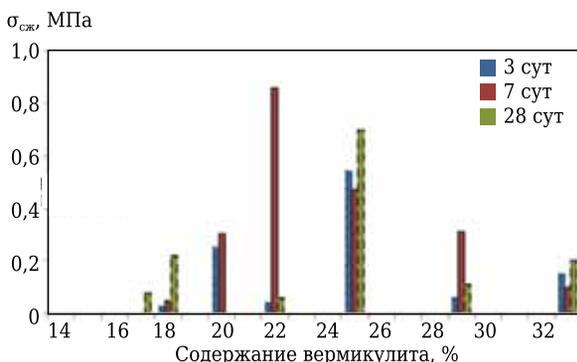


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{сж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_v = 5$, $c_{по} = 8 \%$) от содержания в них вермикулита при твердении в течение 3, 7 и 28 сут

к уменьшению размеров частиц наполнителя, которые при затворении раствором жидкого стекла существенно разбухают. При этом в контактном слое между частицами вермикулита и гелем кремниевой кислоты возникают механические напряжения растяжения, которые ослабляют структуру материала и могут привести к отрыву зерен наполнителя от матрицы.

С увеличением доли вермикулита (> 22 %) закономерно повышаются кажущаяся плотность и теплопроводность образцов (рис. 3). С точки зрения теплозащитных свойств лучшим образом показывают себя образцы, содержащие от 14 до 22 % наполнителя. С точки зрения одновременной оптимизации и по теплофизическим, и по механическим свойствам для использованного жидкого стекла содержание в массе вермикулита должно находиться в очень узком диапазоне, составляющем 20 ± 2 %.

Пористость образцов имеет несколько составляющих: макропоры, образованные вовлеченным воздухом при механическом вспенивании связующего, гелевые поры, возникшие при отверждении и жидкого стекла кремнефтористым натрием в результате коагуляции геля кремневой кислоты, поры зерен вермикулита. При $K_b = 5$ при содержании жидкого стекла до примерно 76 % его количество мало влияет на все виды пористости (рис. 4); при этом $P_{общ}$ составляет около 80 % и основной составляющей является $P_{отк}$. Однако при увеличении доли раствора силиката натрия возрастает доля P_3 и снижается доля открытых пор. В этом случае количество раствора достаточно для заполнения существенной доли пустот в зернах вермикулита.

Так как при применении высокоплотного и низкомодульного жидкого стекла удобоукладываемость массы при формовании оказалась неудовлетворительной и ее прочностные показатели также были не столь высоки, был проведен эксперимент, в котором использовали более разбавленный раствор силиката натрия с $M = 2,93$ и $\rho = 1,385$ г/см³. Коэффициент вспенивания не изменяли ($K_b = 5$). Однако при этом все образцы, содержащие от 30 до 45 мас. % вермикулита, оказались хрупкими. Таким образом, даже для высокомодульных стекол разбавление раствора силиката натрия может привести к потере прочности образцов. Кроме того, было замечено, что образующаяся пена была крупнопористой, неустойчивой и легко оседала при введении вермикулита.

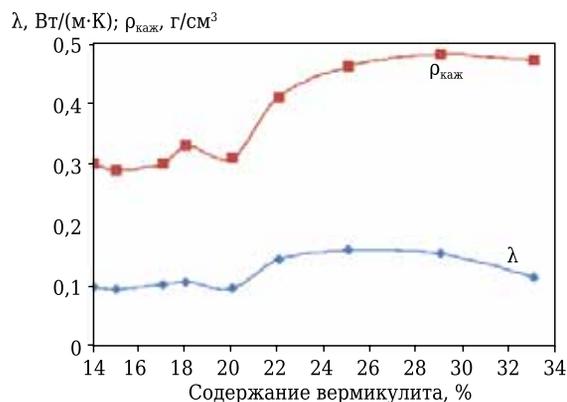


Рис. 3. Зависимости теплопроводности λ и кажущейся плотности $\rho_{каж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452$ г/см³, $K_b = 5$, $c_{по} = 8$ %) от содержания в них вермикулита

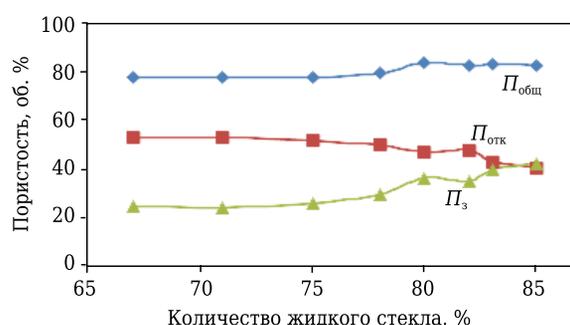


Рис. 4. Зависимости пористости общей $P_{общ}$, открытой $P_{отк}$ и закрытой P_3 образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452$ г/см³, $K_b = 5$, $c_{по} = 8$ %) от его содержания в образцах

Для улучшения прочностных характеристик в следующем эксперименте был существенно снижен коэффициент вспенивания (до $K_b = 3$) за счет уменьшения концентрации пенообразователя спо (см. таблицу). Теплозащитные свойства таких составов оказались очень хорошими — их теплопроводность составляла менее 1 Вт/(м·К), а при содержании вермикулита 35 ± 2 % примерно 0,7 Вт/(м·К). Прочность также была вполне удовлетворительной для таких легких материалов.

Интересно было определить прочность и теплопроводность при максимальном снижении K_b до 2 и использовании плотного и высокомодульного жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481$ г/см³). Результаты этого эксперимента показаны на рис. 5, 6. Следует отметить, что плотное жидкое стекло гораздо хуже вспенивается, поэтому

Составы пеномасс ($K_b = 3$) и свойства материала на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,385$ г/см³) и вермикулита

Содержание, %				$\sigma_{сж}$, МПа	$\rho_{каж}$, г/см ³	λ , Вт/(м·К)	$P_{общ}$, %	$P_{отк}$, %	P_3 , %
жидкое стекло	Na ₂ SiF ₆	ПБ-Люкс	вермикулит						
60	15	2	40	0,9	0,516	0,094	74,65	50,88	23,77
63	15	2	37	0,7	0,350	0,067	83,15	51,86	31,29
67	15	2	33	0,6	0,282	0,068	86,9	53,54	33,36

даже для обеспечения $K_v = 2$ приходилось повышать $c_{по}$ до 7 %.

Как следует из рис. 5, более высокие прочностные показатели в этом случае относятся к составу, содержащему 27 % вермикулита, что примерно на треть больше, чем для низко модульного с сопоставимой плотностью и более высоким коэффициентом вспенивания ($K_v = 5$). Динамика изменения предела прочности на сжатие при этом сохраняется — быстрое упрочнение на ранних сроках твердения, затем спад характеристики к 7 сут и к 28 сут ее стабилизация. Все это объясняется тем, что отверждаемое жидкое стекло относится к быстро твердеющим

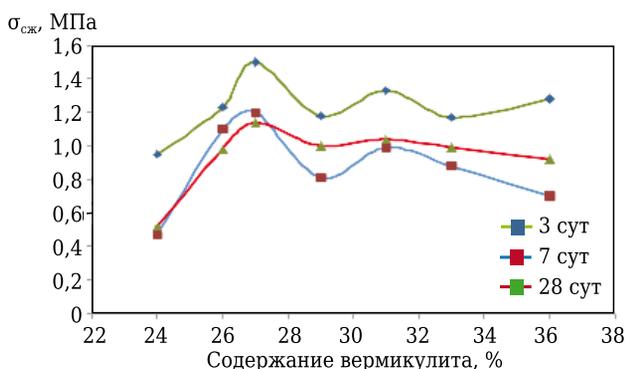


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{сж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481$ г/см³, $K_v = 2$, $c_{по} = 7$ %) от содержания в них вермикулита

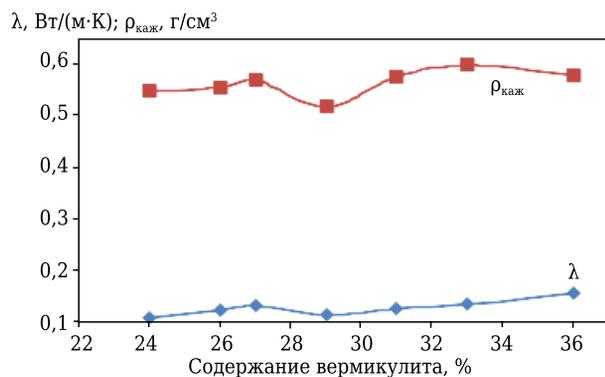


Рис. 6. Зависимости λ и $\rho_{каж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481$ г/см³, $K_v = 2$, $c_{по} = 7$ %) от содержания в них вермикулита

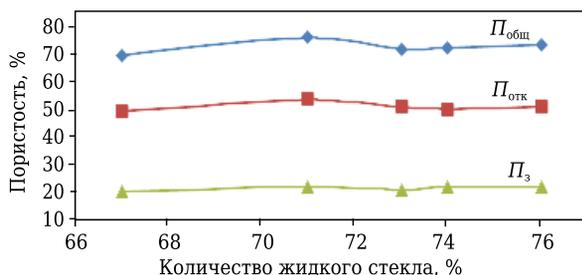


Рис. 7. Зависимости $P_{общ}$, $P_{отк}$ и P_z образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481$ г/см³, $K_v = 2$, $c_{по} = 7$ %) от его содержания в образцах

вяжущим, однако при высыхании геля кремниевой кислоты и пропитанного силикатом наполнителя происходит развитие усадочных напряжений, что ослабляет структуру.

На основе таких составов можно получать материал со сравнительно высоким пределом прочности при сжатии — порядка 1,2–1,4 МПа. Однако одновременно существенно возрастают теплопроводность и кажущаяся плотность материала, до значений 0,11–0,15 Вт/(м·К) и 0,5–0,6 г/см³ соответственно (рис. 5–7).

В этом эксперименте, по сути, полностью нивелирован прием повышения пористости за счет вспенивания, поскольку при изначальном увеличении объема связующего в 2 раза при введении в систему достаточно крупных частиц вермикулита K_v пенмассы приближается к единице. При этом прочностные характеристики улучшаются, что, однако, сопровождается существенным ухудшением теплозащитных свойств.

Интересно, что при изменении количества наполнителя в достаточно широких пределах все характеристики образцов меняются крайне незначительно. Это может свидетельствовать о сопоставимости механических и теплофизических свойств вермикулита и силикатной матрицы. Наиболее значимым фактором, определяющим все виды пористости, является коэффициент вспенивания, что наглядно иллюстрирует рис. 8.

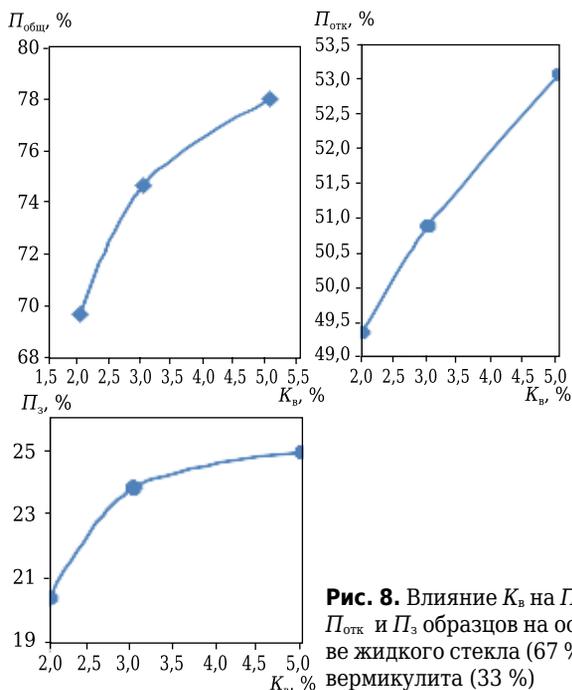


Рис. 8. Влияние K_v на $P_{общ}$, $P_{отк}$ и P_z образцов на основе жидкого стекла (67 %) и вермикулита (33 %)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- использование вермикулита в качестве легкого наполнителя в сочетании со вспенен-

ным жидким стеклом при оптимизации состава и коэффициента вспенивания K_v позволяет получать теплоизоляционные материалы с приемлемым комплексом свойств;

- не следует стремиться к очень высокому K_v , поскольку это ухудшает прочностные свойства материала;
- с повышением силикатного модуля при прочих равных условиях прочностные свойства улучшаются, поэтому не стоит использовать растворы с M ниже 2,8;
- разбавление жидкого стекла ведет к повышению хрупкости материала и снижению несущей

способности самой пены по отношению к достаточно крупным частицам вермикулита. Вполне возможно, что использование более мелких фракций вермикулита сможет снизить этот отрицательный эффект;

- на основе предложенных в статье технологических приемов и составов можно получить достаточно эффективный теплоизоляционный материал с $\lambda = 0,07 \div 0,1$ Вт/(м·К) при $\sigma_{сж} = 0,5 \div 1,5$ МПа и $P_{общ} = 75 \div 85$ %. Такой материал и изделия из него устойчивы до температур 900–950 °С, пожаробезопасны и экологичны. При этом сама технология не требует больших материальных и энергетических затрат.

Библиографический список

1. **Морозов, А. П.** Технология конструкционных материалов и теплофизика. Поризованные теплоизоляционные материалы : уч. пособие / А. П. Морозов, Г. Н. Трубицына. — Магнитогорск : ГОУ ВПО МГТУ им Г. И. Носова, 2005. — 204 с.
2. **Малявский, Н. И.** Кальцийсиликатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей / Н. И. Малявский, В. В. Зверева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. — 2015. — Вып. 2, № 38. — Ст. 5. — Режим доступа : <http://www.vestnik.vgasu.ru/>.
3. **Акулова, М. В.** Технология изоляционных строительных материалов и изделий [Электронный ре-

сурс]. — Режим доступа: <http://do.gendocs.ru/docs/index-171.html?page=4>.

4. **Яковлев, Г. И.** Теплоизоляционный материал на основе вспученного перлита и силикатного вяжущего, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок / Г. И. Яковлев, Ю. Н. Кучина, А. М. Багимов [и др.] // Интеллектуальные системы в производстве. Нанотехнологии. — 2014. — № 3. — С. 155–159. ■

Получено 27.07.20

© И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров,
Зин Мин Хтет, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
«Санкт-Петербургский научно-технический центр»
Ассоциация «СПб НТЦ»

XI Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

г. Санкт-Петербург, 09–10 ноября 2020 г.

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, подтверждение качества огнеупоров/независимая экспертиза, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

тел: (812) 309-18-82, E-mail: refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

Д. Ю. Синицын¹ (✉), к. т. н. В. Н. Аникин², С. А. Ерёмин¹, В. О. Ванюшин¹,
А. А. Швецов³, Н. Г. Бардин³

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

² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТЭС)», Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 669.056.9

ШЛИКЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ZrB₂-MoSi₂-SiC НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для защиты элементов ракетно-космической техники от окисления рассмотрены жаростойкие шликерные покрытия системы ZrB₂-MoSi₂-SiC. В качестве материала покрытий исследованы следующие составы, мас. %: 55 ZrB₂ + 25 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25), 50 ZrB₂ + 30 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM30), 45 ZrB₂ + 35 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM35). Отработаны режимы термообработки покрытий и подобран оптимальный способ нанесения жаростойких покрытий. Установлено, что покрытие состава ZSM25 удовлетворяет условиям оценочных испытаний в течение 20 с под углом воздействия 45° на жаростойкость на плазматроне «Мультиплаз 2500-м», предположительно, работая за счет образования высоковязкой пленки ZrSiO₄.

Ключевые слова: шликерные покрытия, углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ).

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом возрастают эксплуатационные требования к материалам, применяемым в ракетно-космической технике (РКТ). Возникает потребность в создании материалов, способных стабильно работать в условиях одновременного воздействия механических и тепловых нагрузок. Большое распространение в качестве материала для элементов РКТ получил углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ). Он применяется в качестве отдельных элементов аэрокосмических транспортных средств: частей и сопел ракетных газотурбинных двигателей (ГТД), кромок несущих поверхностей и обшивки гиперзвуковых самолетов. Его применение обусловлено высокой удельной прочностью и жесткостью при низкой плотности, высоким модулем упругости, что снижает конечный вес аппарата и расходы на топливо.

При всех своих достоинствах УУКМ активно окисляется кислородом выше 370–400 °С [1–4]. Поэтому требуется нанесение теплозащитных покрытий, способных защитить элемент РКТ от окисления. Покрытия должны иметь высокую теплопроводность, ТКЛР, близкий к ТКЛР подложки, высокую прочность и трещиностойкость. Образование стекловидных высоковязких пленок может дополнительно повысить жаростойкость за счет залечивания трещин и отражения теплового потока. Указанным выше требованиям удовлетворяют бескислородные ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК), имеющие высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость, теплопроводность и износостойкость благодаря ковалентному типу связи [5–9].

Часто используют покрытия на основе диборида циркония, проявляющие высокую термостойкость и перспективные для использования при температурах выше 2000 °С [10]. При этом в работе [11] отмечается, что жидкая фаза присутствовала на поверхности только при низкотемпературном окислении (выше 1000 °С), в то время как при окислении в сверхвысокотемпературной области (выше 1800 °С) происходило ее активное испарение. Таким образом, в



Д. Ю. Синицын
E-mail: sindime@list.ru

интервале сверхвысоких температур бориды переходных металлов обладают недостаточной окислительной стойкостью, и для повышения их жаростойкости необходимо модифицирование карбидом кремния и силицидами металлов.

Сейчас в качестве базовых УВТК рассматриваются керамики ZrB_2-SiC [12–17]. В [18] авторы установили, что большая часть ZrB_2 переходит в ZrO_2 уже при 600–700 °С в результате окисления. При более высоких температурах ZrO_2 начинает взаимодействовать с образующимся при 1200 °С SiO_2 и растворяться в нем с образованием тугоплавкого $ZrSiO_4$. Выше 1800 °С начинается обратный процесс выпадения ZrO_2 из $ZrSiO_4$, рост зерен ZrO_2 и их срастание друг с другом с образованием каркаса. Таким образом, механизм растворения-осаждения ZrO_2 в SiO_2 является одним из основных при работе покрытия в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков наряду с образованием тугоплавких стекловидных пленок.

Большое распространение получили покрытия системы ZrB_2-MoSi_2-SiC , где $MoSi_2$ и SiC взаимно измельчают структуру и препятствуют продвижению трещин, что позволяет улучшить физико-механические свойства и стойкость к окислению.

В публикации [19] авторы использовали смесь $MoSi_2$ с 20 об. % ZrB_2-SiC , это позволило получить предел прочности при изгибе 279 ± 20 МПа, что обусловлено измельчением структуры и торможением трещин межзеренными границами SiC . В работе [20] высокую стойкость к окислению показал образец с 5 мас. % $MoSi_2$ по сравнению с обычной ZrB_2-SiC керамикой. Авторы связывают это с большей долей кремнийсодержащих фаз, кроме того, для образца наблюдали измельчение зеренной структуры.

В данной работе рассмотрены покрытия системы $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ с различным соотношением ZrB_2 и $MoSi_2$, как наиболее перспективные для защиты УУКМ от окисления.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе рассмотрены образцы УУКМ размерами 30×30×10 мм с покрытиями следующих составов: 55 ZrB_2 + 25 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM25); 50 ZrB_2 + 30 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM30); 45 ZrB_2 + 35 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM35). Для всех образцов использовали подслой Si + 25 мас. % BN ($Si_{25}BN$).

В качестве исходных порошков использовали чистые Si, SiC (смесь политипов II и β -SiC с преобладанием первого), $t-MoSi_2$, $h-ZrB_2$ и $h-BN$. Фазовый состав исходных порошков, а также состав покрытий до и после оценочных испытаний на жаростойкость были исследованы на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» на медном излучении с шагом $2\theta = 0,05^\circ$.

Порошки были размолоты в агатовой механической ступке на Fritsch Pulverizette II и клас-

сифицированы на автоматическом виброгрохоте Fritsch Analysette III на следующие фракции, мкм: ZrB_2 и Si 40–63, SiC и BN <20, $MoSi_2$ 20–40.

Процесс нанесения покрытий проводили в несколько этапов: на первом проводили изготовление шликерной суспензии на основе целлюлозного связующего с использованием погружной механической лабораторной мешалки. Далее образцы с нанесенным покрытием помещали в установку для горячего прессования «Кляйн» (Германия) и термообработывали в атмосфере аргона с предварительным вакуумированием по следующему режиму: нагрев до 1450 °С со скоростью 30–50 град/мин с выдержкой в течение 15 мин, затем дальнейший нагрев до 1850–1900 °С. Далее полученные образцы объемно пропитывали расплавом кремния при 1500 °С в электровакуумной печи (ЭВП) с выдержкой 2 ч.

Изучение микроструктуры и элементного состава образцов после каждого этапа нанесения покрытий и после испытаний проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 Tescan и Phenom ProX с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Оценочные испытания по воздействию высокоэнтальпийного потока воздуха на образцы проводили на плазматроне «Мультитлаз 2500-м» под углом 45° на расстоянии 10 см от сопла до образцов в течение 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе проводили выбор барьерного слоя из перечня составов 75 мас. % Si + 25 мас. % BN ($Si_{25}BN$), Si, Si-C (стехиометрическая смесь), SiC. Затем в одном технологическом цикле проводили шликерное нанесение покрытий составов ZSM25, ZSM30 и ZSM35 поверх выбранного барьерного слоя. На заключительном этапе образцы, полученные по шликерно-обжиговой технологии, подвергали силицированию.

На рис. 1 показаны результаты элементного анализа и фотографии микроструктуры барьерного слоя состава $Si_{25}BN$. Для барьерного слоя $Si_{25}BN$ наблюдаются соседствующие области мелких зерен и крупных оплавленных частиц, имеются поры и трещины, но покрытие является сплошным, кремний соседствует с углеродом подложки (наличие железа в малых долях связано с привнесением его от материала держателя).

Для выбора оптимального барьерного слоя сравнивали дифрактограммы барьерных слоев ($Si_{25}BN$) – (SiC). На рис. 2 показана картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов ($Si_{25}BN$) – (SiC). Наиболее интенсивная линия β -SiC у барьерного слоя состава $Si_{25}BN$. Образование реакционно-связанного SiC на границе с подложкой позволит увеличить адгезию покрытия к основе. Данный критерий

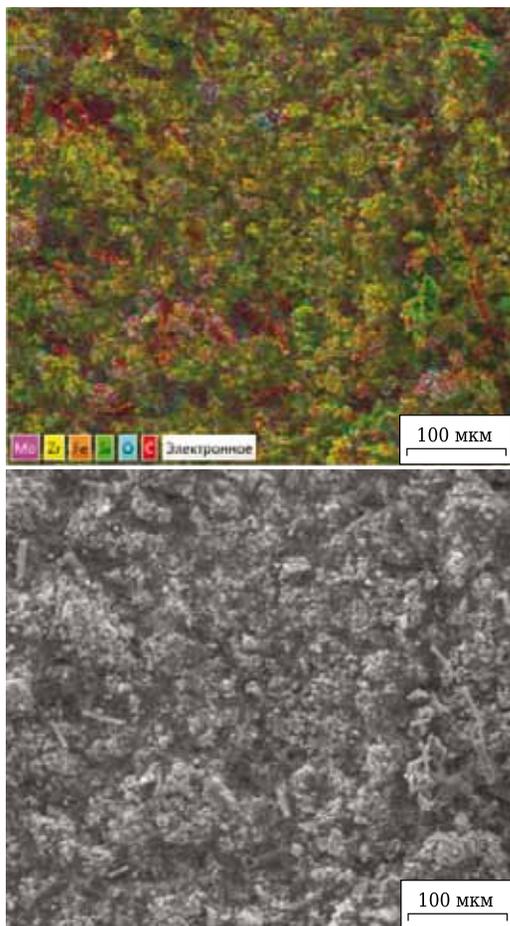


Рис. 1. Многослойная карта ЭДС (а) и микроструктура поверхности (б) образца с подслоем состава Si25BN

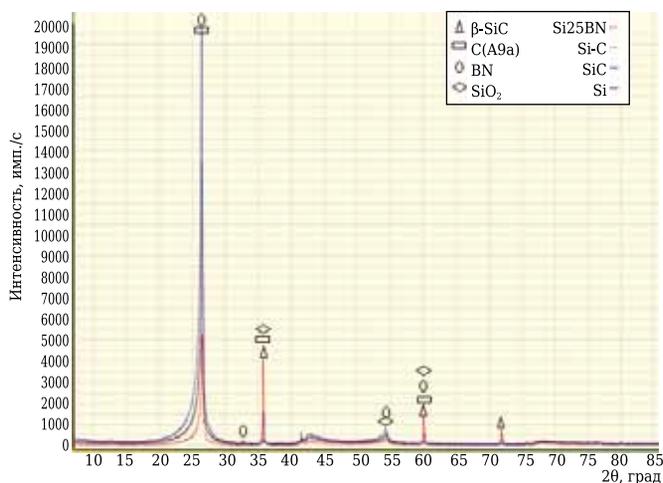


Рис. 2. Сравнительная картина наложенных спектров дифрактограмм образцов с барьерными слоями составов (Si25BN) – (SiC)

позволил остановить выбор на барьерном слое состава Si25BN.

На поверхности покрытия ZSM25 (рис. 3, а) преобладает Zr. Цирконий пронизан Si и локальными скоплениями Mo. На поверхности есть адсорбированный углерод и его отдельные обломки. Покрытие неравномерно, в основном состоит из мелких зерен, имеются отдельные крупные поры. Покрытие ZSM30 (рис 3, б) имеет схожую микроструктуру, но более мелкозернистую и с локальными трещинами. Вероятно, уменьшение зерна связано с влиянием MoSi₂, добавки которого измельчают структуру. Также это может быть связано с взаимодействием MoSi₂ с ZrB₂ в процессе отжига с образованием BC(Mo,Zr)₂ по данным РФА (табл. 1). Структура покрытия ZSM35 (рис. 3, в) практически полностью повторяет структуру покрытия ZSM30, единственное отличие только в том, что размер областей скоплений Mo и Si значительно больше.

На рис. 4 показан результат качественного фазового анализа покрытий и результаты псевдоколичественного анализа (см. табл. 1).

Фазовый состав покрытий идентичен: основными фазами являются h-ZrB₂, h-BN, β-SiC. При этом в покрытии ZSM25 доля жаростойких фаз h-ZrB₂ и β-SiC наибольшая, а содержание оксидной фазы минимально, низший силицид молибдена отсутствует, также в наибольшем количестве присутствует сложная фаза BC(Mo,Zr)₂, что говорит об активном взаимодействии тугоплавких компонентов смеси.

Все полученные покрытия имеют крупные поры, а значит, несплошности, через которые может проникать кислород. Для повышения плотности и адгезии покрытий они были просилицированы кусковым кремнием в электровакуумной печи (ЭВП) при 1500 °С. Результаты псевдоколичественного анализа представлены в табл. 2, сравнительная картина наложенных дифрактограмм просилицированных покрытий ZSM35, ZSM30 и ZSM25 показана на рис. 5. Микроструктура покрытий до и после оценочных испытаний на жаростойкость аппаратом «Мультиплаз 2500-м» показана на рис. 6, 7 и 8 соответственно.

Фазовый состав покрытий идентичен, но преобладающими фазами в покрытиях являются Si и β-SiC, также присутствуют низшие силициды молибдена и BC(Mo, Zr)₂ (см. рис. 5).

Таблица 1. Псевдообъемная доля фазы в покрытиях ZSM25, ZSM30 и ZSM35

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %									
	C (A9a)	h-BN	h-ZrB ₂	t-Mo ₅ Si ₃	t-MoSi ₂	β-SiC	ZrC	α-SiO ₂	BC(Mo, Zr) ₂	
ZSM25	15,6	10,0	49,7	–	5,2	18,4	0,3	0,2	1,1	
ZSM30	19,0	20,2	42,5	0,2	2,9	15,0	0,1	11,5	0,1	
ZSM35	17,4	19,4	41,2	0,4	10,7	16,4	0,1	13,4	0,4	

Все покрытия имеют схожую микроструктуру (белые светлые области Si, серые SiC и темные углерод основы) с наличием крупных пор, особенно отчетливо это видно на покрытии состава ZSM30, локальных трещин на покрытиях ZSM25 и ZSM35 (см. рис. 6). При этом в составе всех покрытий обнаружены C, Si (преобладает на поверхности, имеются наплывы), в малых долях Zr, Mo.

В покрытии ZSM35 после окисления образовались локальные области прогара (см. рис. 7, а), в то время как в ZSM30 и ZSM25 наблюдаются стекловидные потрескавшиеся пленки (см. рис. 7, б) и крупные капли (см. рис. 7, в, г).

Рассмотрим подробнее микроструктуру и состав покрытия ZSM25 в выбранной области (см. рис. 8).

В светлых областях (точки 2, 5, 6, 10) присутствуют O, Si, Cu, Zr, Al, Ca (Al и Ca являются привнесенными в процессе силицирования примесями в кремнии), C (точки 6, 10). Содержание O колеблется в пределах 41,0–68,1 мас. %, а Si — от 22,3 до 31,4 мас. %, содержание Zr около 1 мас. %. В серых областях (точки 1, 3, 7, 8, 9) наблюдается аналогичная картина по содержанию O и Si, но уже присутствуют Mo (точка 1), C (точки 3, 8, 9), при этом

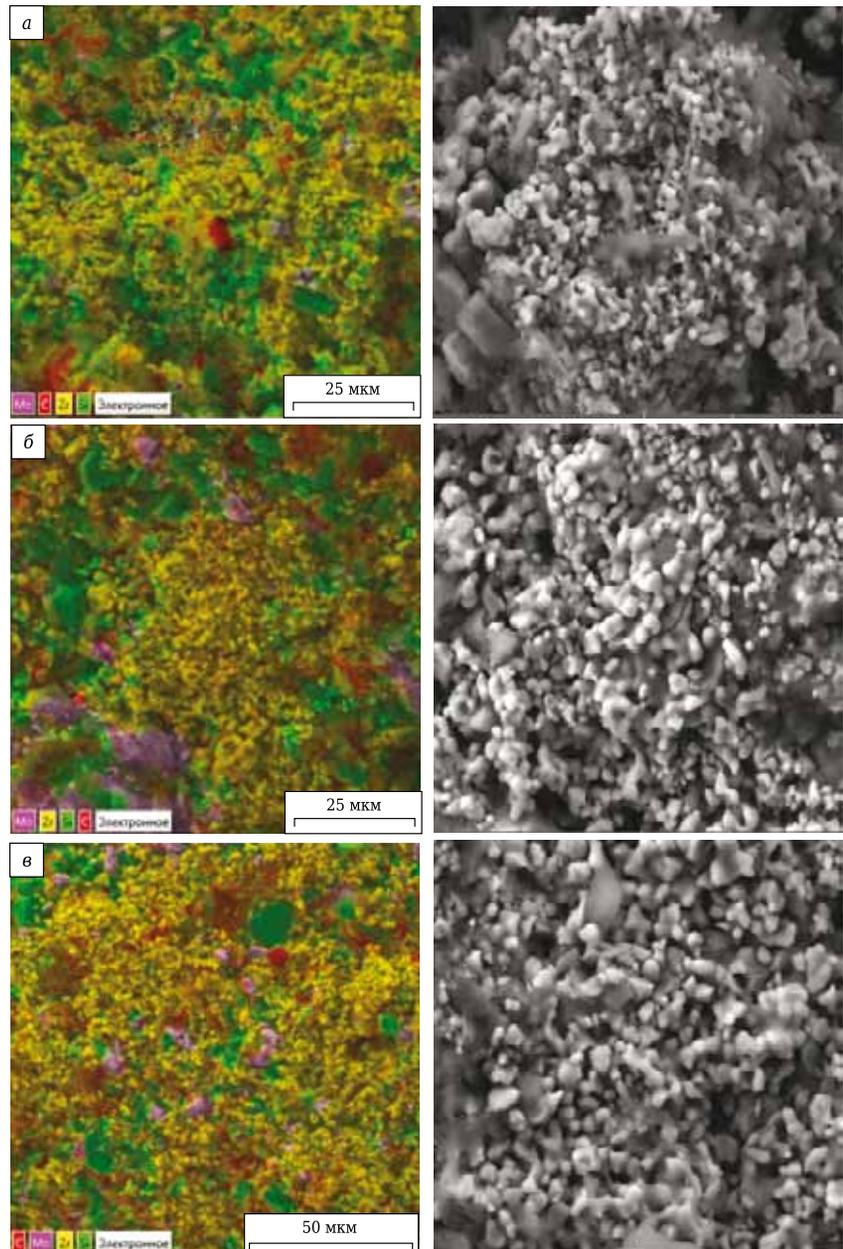


Рис. 3. Карты ЭДС (слева) и микроструктура образцов (справа) покрытий составов ZSM25 (а), ZSM30 (б) и ZSM35 (в)

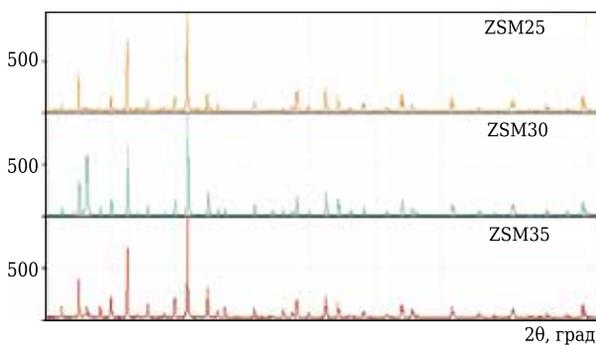


Рис. 4. Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов ZSM25, ZSM30 и ZSM35

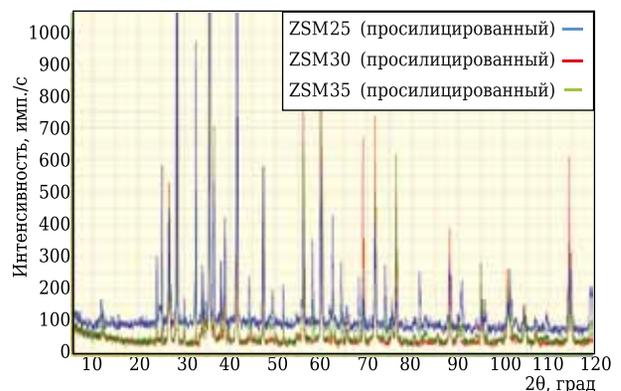


Рис. 5. Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов ZSM25, ZSM30 и ZSM35 после силицирования

Таблица 2. Псевдообъемная доля фазы в просилицированных покрытиях составов ZSM25, ZSM30 и ZSM35

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %									
	C (A9a)	<i>h</i> -BN	<i>h</i> -ZrB ₂	<i>t</i> -Mo ₅ Si	<i>t</i> -MoSi ₂	β -SiC	ZrC	α -SiO ₂	BC(Mo, Zr) ₂	Si
ZSM25	7,2	–	7,9	0,7	0,1	21,5	–	16,4	0,3	46,2
ZSM30	2,5	0,9	4,0	0,4	0,5	41,0	–	0,5	0,2	50,0
ZSM35	–	1,0	0,3	0,4	0,2	34,9	–	12,6	0,1	50,5

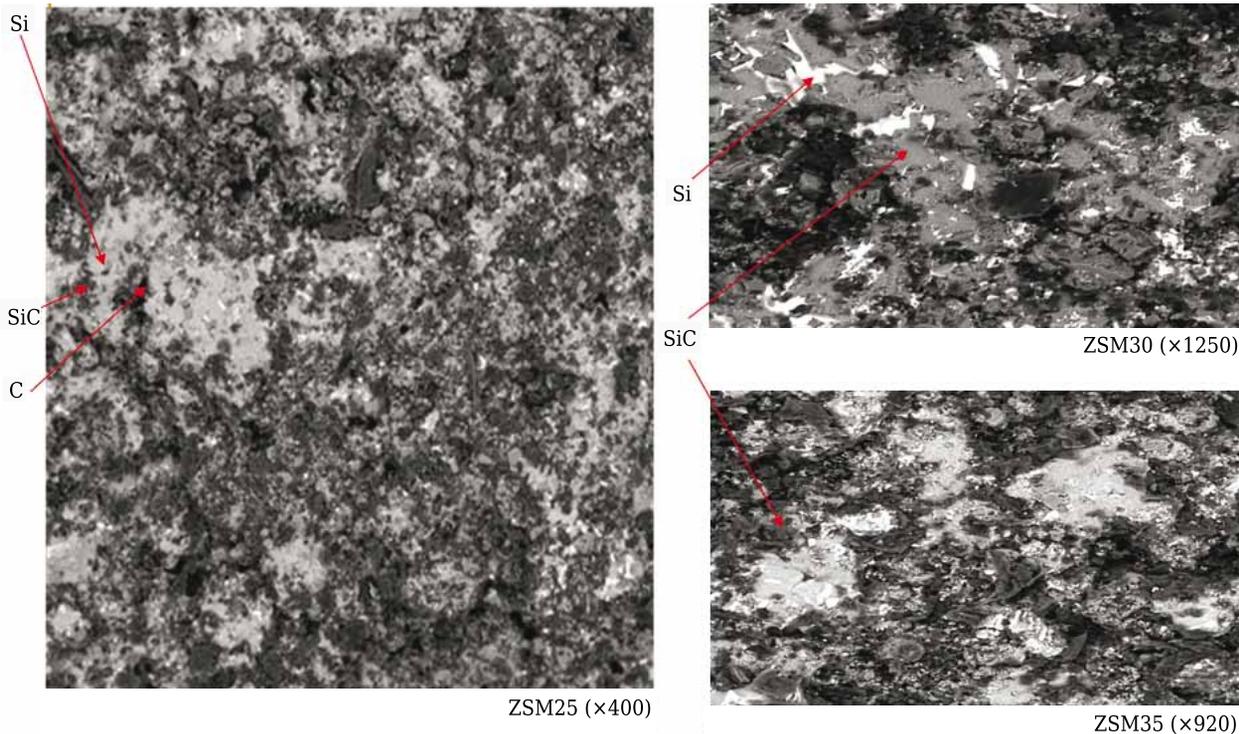


Рис. 6. Микроструктура просилицированных покрытий ZSM при различных увеличениях

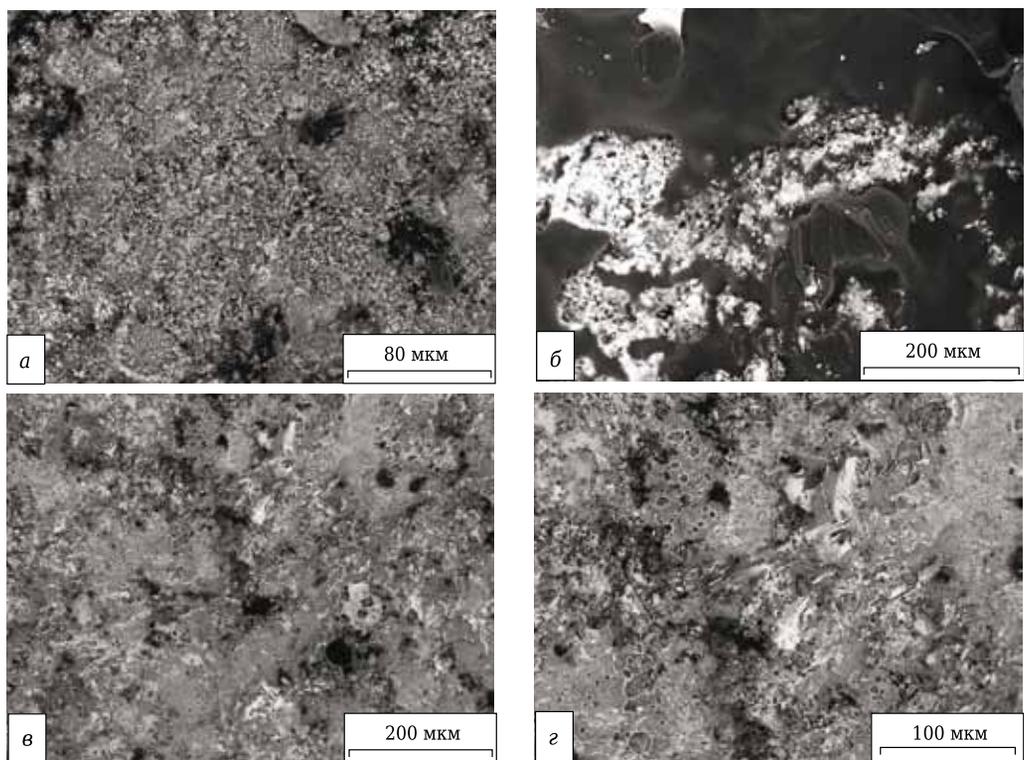


Рис. 7. Микроструктура покрытий ZSM35 (а, $\times 1000$), ZSM30 (б, $\times 430$) и ZSM25 (в, г, $\times 400$ и $\times 750$ соответственно) после испытаний на жаростойкость

Таблица 3. Массовое содержание элементов в точках

Точка	Массовая доля элемента, %							
	C	Si	Zr	O	Cu	Al	Ca	Mo
1	-	23,0	1,3	64,7	8,3	0,9	1,5	0,3
2	-	20,1	0,7	62,9	14,5	1,2	0,5	-
3	4,0	43,2	0,7	45,1	7,0	-	-	-
4	-	19,2	0,8	65,1	12,5	1,1	0,9	0,3
5	-	22,3	0,7	68,1	7,7	0,8	0,4	-
6	3,7	30,5	0,9	41,0	22,8	-	1,2	-
7	-	29,2	0,6	66,1	3,0	-	1,1	-
8	3,1	47,6	-	46,6	2,6	-	-	-
9	2,5	27,1	0,5	60,2	9,6	-	-	-
10	5,7	31,4	1,4	52,6	8,9	-	-	-

Таблица 4. Псевдообъемная доля фазы в просилицированных покрытиях ZSM25, ZSM35 после испытаний на жаростойкость

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %		
	β -SiC	<i>t</i> -ZrSiO ₄	Si
ZSM25	81,8	3,7	14,5
ZSM30	5,2	9,8	85,0

области уже обеднены Zr. Результаты анализа окисленной области покрытия ZSM25 представлены в табл. 3.

Почти во всех областях (особенно в области капель) присутствуют Si, O и Zr, а также примеси. Это дает основание предположить взаимодействие этих элементов с образованием высоковязкой тугоплавкой стекловидной пленки *t*-ZrSiO₄, залечивающей трещины при воздействии высокоэнтальпийного потока. РФА данной области (рис. 9) подтверждает высказанное предположение.

Образцы с покрытиями ZSM25 и ZSM30 были испытаны плазменным пистолетом (плазмотроном) «Мультиплаз 2500-м» при расстоянии от сопла до поверхности образцов 10 см под углом 45° в течение 20 с при 2000°.

Фазовый состав покрытий ZSM25 и ZSM30 после оценочных испытаний на жаростойкость идентичен (β -SiC, Si, ZrSiO₄), при этом линия β -SiC наиболее интенсивна для ZSM25, а интенсивность линии ZrSiO₄, напротив, более чем в 2 раза меньше (см. рис. 9). Вероятно, это связано с меньшим окислением β -SiC до SiO₂ и дальнейшим взаимодействием с продуктом окисления [18] ZrB₂, т. е. ZrO₂ по реакции ZrO₂ + SiO₂ = ZrSiO₄.

В табл. 4 представлена псевдообъемная доля фаз в просилицированных покрытиях ZSM25, ZSM35 после испытаний на жаростойкость.

В обоих случаях после испытаний на поверхности образовался слой тугоплавкой стекловидной защитной пленки *t*-ZrSiO₄, успешно защищающий от окисления, при этом более цельная микроструктура у ZSM25, на поверхности которого преобладает β -SiC.

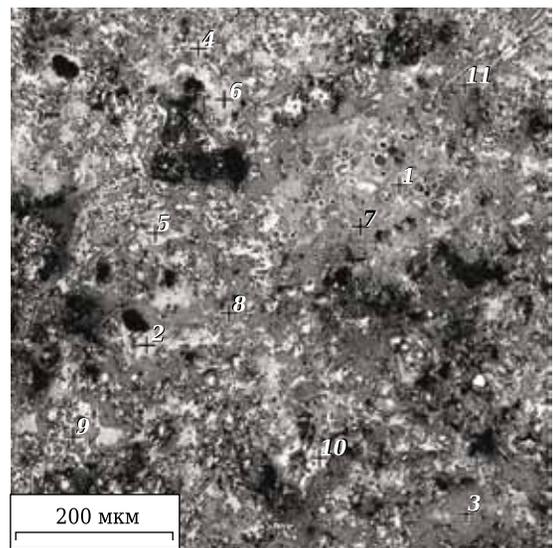


Рис. 8. Микроструктура окисленной области покрытия ZSM25. $\times 400$

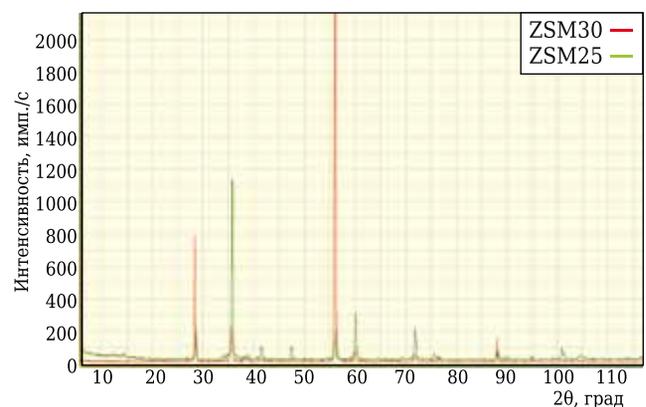


Рис. 9. Сравнительная картина наложенных рентгенограмм образцов с просилицированными покрытиями составов ZSM25 и ZSM30 после испытаний на жаростойкость

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ нанесения покрытий по шликерно-обжиговой технологии, включающий высокотемпературный отжиг и уплотнение с использованием метода горячего прессования. Подобран оптимальный подслой Si25BN и ре-

жим нанесения покрытий. Установлено, что для хорошего сцепления необходимо дополнительно пропитать расплавом кремния отожженные покрытия составов ZSM. По результатам оценочных испытаний на жаростойкость при воздействии высокоэнтальпийного потока воздуха установлено, что на поверхности покрытий ZSM30 и ZSM25 образуется стекловидная пленка состава $ZrSiO_4$, успешно защищающая материал подложки.

Библиографический список

1. **Zhang, M.** Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / *M. Zhang, K. Li, X. Shi [et al.] // Vacuum.* — 2015. — Vol. 122, № А. — P. 236–242.
2. **Zmij, V.** Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials / *V. Zmij, S. Rudenkyi // Materials Sciences and Applications.* — 2015. — Vol. 6, № 1. — P. 879–888.
3. **Xue, Li-Zhen.** Flexural fatigue behavior of 2D crossply carbon/carbon composites at room temperature / *Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia [et al.] // Mater. Sci. Eng.* — 2015. — Vol. 634, № А. — P. 209–214.
4. **Chen, Wang.** Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / *Wang Chen // Journal Heat and Mass Transfer.* — 2016. — Vol. 206 — P. 2832–2852.
5. **Каблов, Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии.* — 2015. — № 1. — С. 3–33.
6. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / *Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Российский химический журнал.* — 2010. — № 1. — С. 20–24.
7. **Каблов, Е. Н.** Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / *Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Стекло и керамика.* — 2012. — № 4. — С. 7–11.
8. **Каблов, Е. Н.** Современные материалы — основа инновационной модернизации России / *Е. Н. Каблов // Металлы Евразии.* — 2012. — № 3. — С. 10–15.
9. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» ; под ред. Е. Н. Каблова. — М. : Наука и жизнь, 2013. — 128 с.
10. **Прямилова, Е. Н.** Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / *Е. Н. Прямилова, В. З. Пойлов, Ю. Б. Лямин // Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология.* — 2014. — № 4. — С. 55–67.

11. **Fahrenholtz, W. G.** Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications / *W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee [et al.] // The American Ceramic Society.* — 2014. — P. 441.
12. **Justin, J.** Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability / *J. Justin, A. Jankowiak // Handbook of Advanced Ceramics.* — 2011. — Vol. 3, № 1.
13. **Лу, О.** Исследование окислительно-защитных покрытий для углерод-углеродных композитов / *О. Лу, Ц. Фу, Ц. Хуан [и др.] // Научно-исследовательский центр С/С композитов, лаборатория сверхвысоких температур композитов, Северо-Западный политехнический университет.* — 2005. — № 1.
14. **Сорокин, О. Ю.** Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / *О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков, С. С. Солнцева [и др.] // Труды ВИАМ / ФГУП ВНИИ авиационных материалов.* — 2014. — № 6.
15. **Hu, P.** Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-based ultra high temperature ceramic composites / *P. Hu, K. Gui, Y. Yang [et al.] // Materials.* — 2013. — Vol. 6, № 1.
16. **Pat. 2006284352 A1 US.** High temperature oxidation resistant material for spacecraft, hot structure part, spacecraft, and method for producing high temperature oxidation resistant material for spacecraft / *Oguri Kazuyuki, Sekigawa Takahiro // 27.12.06.*
17. **Loing Liu.** The ZrO₂ formation in ZrB₂/SiC composite irradiated by laser / *Loing Liu, Zhuang Ma, Zhenyu Yan [et. al.] // Materials.* — 2015. — Vol. 8. — P. 8745–8750
18. **Eakins, E.** Toward oxidation resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics / *E. Eakins, D. D. Jayaseelan, W. E. Lee [et.al.] // Metall. Mater. Trans. A.* — 2011. — Vol. 42. — P. 878–887.
19. **Rujie, He.** Mechanical and electrical properties of MoSi₂-based ceramics with various ZrB₂- 20 vol. % SiC as additives for ultra-high temperature heating element / *Rujie He, Tong Zongwei, Zhang Keqiang [et al.] // Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 44.
20. **Яцюк, И. В.** Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB₂-SiC-MoSi₂ / *И. В. Яцюк, А. Ю. Потанин, С. И. Рупасов [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия.* — 2017. — № 6. ■

Получено 06.06.20
© Д. Ю. Синицын, В. Н. Аникин,
С. А. Ерёмин, В. О. Ванюшин,
А. А. Швецов, Н. Г. Бардин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	<p>ICSoba 2020 — 38-я Международная конференция и выставка Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия</p> <p>12–16 октября 2020 г.</p> <p style="text-align: right;">г. Цзинань, Китай</p> <p style="text-align: right;">https://icsoba.org/</p>
---	---

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 666.3:546.28'171]:621.914.22

КОМПЬЮТЕРНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ШЛИФОВАННОЙ Al_2O_3 -TiC-КЕРАМИКИ. ТЕПЛОВОЙ АНАЛИЗ

Установлены закономерности теплового и напряженного состояния поверхностного слоя шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики под действием тепловой нагрузки. Выявлено, что роль теплового фактора в механизме разрушения этого слоя проявляется в формировании неблагоприятных микроструктурных концентраторов напряжений.

Ключевые слова: компьютерная инженерия, Al_2O_3 -TiC-керамика, поверхностный слой, тепловой поток, напряженное состояние, интенсивность напряжений, концентратор напряжений, эксплуатационный дефект, разрушение.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья является продолжением статьи [1]. Проблема непрогнозируемого разрушения керамических деталей при высокотемпературной эксплуатации может быть решена на основе системного анализа роли большого числа уже выявленных и еще не установленных факторов, определяющих специфику их напряженно-деформированного состояния [2–4]. Наиболее сложная и неоднозначная роль в этой совокупности принадлежит тепловому фактору [5, 6]. С одной стороны, высокая теплоустойчивость керамики позволяет эксплуатировать керамические изделия при экстремальных температурах [7–9], с другой — сложная архитектура поверхностного слоя (ПС) изготовленной керамической детали и неблагоприятное сочетание структурных элементов керамики, его создавших, приводят к формированию высоких локальных напряжений, определяющих неудовлетворительную термостойкость [10–12]. Это существенно ограничивает область применения керамических деталей и определяет необходимость совершенствования технологии их изготовления.

Результаты исследований теплового и напряженного состояния Al_2O_3 -TiC-керамики без учета реального состояния ПС после изготовле-

ния детали приведены в публикациях [13–17]. Однако сложная архитектура ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики влияет на его термомеханическое состояние и поведение детали при высокотемпературной эксплуатации. Степень этого влияния до настоящего времени не выявлена, что не позволяет сформулировать научно обоснованные требования к состоянию ПС изготовленной керамической детали. Поэтому выявление роли тепловой нагрузки в формировании теплового и напряженного состояния локальных объемов структурных элементов в ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики с использованием основных положений компьютерной инженерии является актуальной научной задачей, имеющей важное прикладное значение [18–21].

В работе поставлена задача — с использованием базовых положений компьютерной инженерии изучить тепловое и напряженное состояние ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики под действием тепловой нагрузки.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При решении поставленной задачи использовали расчетную схему № 1 и автоматизированную систему термомеханических расчетов KS-SL v.1.0 [22]. Исследовали характер изменения температуры T и интенсивности напряжений σ_i в структурных элементах, образующих ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики четырех систем: система № 1 — Al_2O_3 (зерно)-MgO (межзеренная фаза)- Al_2O_3 (матрица) / Al_2O_3 (слой); система № 2 — Al_2O_3 -MgO- Al_2O_3 /TiC; система № 3 — TiC-MgO- Al_2O_3 / Al_2O_3 ; система № 4 — TiC-MgO- Al_2O_3 /TiC.



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

На ПС действовал тепловой поток $Q = 9 \cdot 10^8$ Вт/м²; коэффициент теплоотдачи в окружающую среду $h = 1 \cdot 10^5$ Вт/(м²·град). По результатам расчетов определяли следующие статистические характеристики для σ_i в КТ каждой поверхности: наименьшие σ_{\min} , наибольшие σ_{\max} , средние $\sigma_{\text{ср}}$ и стандартное отклонение s для σ_i . Статистический анализ данных выполняли с использованием программно-аналитического комплекса Statistica.

Для сравнительной оценки интенсивности напряжений σ_i использовали метод контрольных точек (КТ) [23]. Выделенные КТ располагались в поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность С1); межзеренной фазы, примыкающей к зерну (поверхность С2); межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность С3); матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность С4); зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающей к пластически деформированному слою (поверхность С5); слоя, примыкающей к зерну, межзеренной фазе и матрице (поверхность С6).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Под действием теплового потока в ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики четырех систем образуются температурные поля с изотермами одинаковой формы (рис. 1, а). Особенностью их теплового состояния является высокий градиент температур. Однако разноудаленное расположение изотерм с одинаковой температурой от точки 0 в разных системах ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики свидетельствует о значительном влиянии ее структурных элементов на уровень формируемых температур. Наиболее высокие температуры зафиксированы в системе № 1, наименее высокие — в системе № 4. Из характера изменения T в поверхности С5 разных систем под действием теплового потока (рис. 1, б) видно, что наиболее высокие температуры во всех системах образуются в центральной области этой поверхности (КТ74–КТ76).

Схема деформации ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики систем № 1, 2, 4 под действием те-

пловой потока показана на рис. 2, а. Эту схему выдавливания ПС керамики характеризует высокая локальность упругих деформаций с хорошо различимой границей, в пределах которой перемещаются все КТ. В качестве примера стрелкой показано направление перемещения точки 0 из исходного положения в точку 01. Видно, что точка 0 имеет наибольшие горизонтальные u и вертикальные v перемещения. Для других выделенных КТ u и v уменьшаются при увеличении расстояния между ними и точкой 0. Результаты расчетов u и v для одинаковых КТ в ПС керамики разных систем существенно различаются.

Схема деформации ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики системы № 3 имеет особенность, заключающуюся в присутствии трех локальных областей с резким изменением геометрической формы (рис. 2, б). Видно, что на фоне недеформированного контура, в котором структурные элементы керамики выделены разным цветом, образовались две локальные области А и Б на внешнем контуре ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики системы № 3 и третья область на поверхности зерна, контактирующей с межзеренной фазой и слоем.

Характер изменения σ_i в ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики разных поверхностей и систем под действием теплового потока весьма разнообразен (рис. 3). Детально проанализируем характер изменения σ_i во всех поверхностях структурных элементов, образующих ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики четырех систем под действием теплового потока.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С1 керамики систем № 1–4 под действием теплового потока показан на рис. 3, а. Видно, что кривые для систем № 2–4 имеют однотипную ломаную форму с наибольшими σ_i в КТ8–КТ11, наименьшими — в КТ1 и КТ18. Форма кривой для системы № 1 отличается от других на участке КТ1 и КТ2, на котором зафиксированы наибольшие σ_i . В поверхности С1 керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 291 (σ_{\min}) до 1300 МПа (σ_{\max}) при $\sigma_{\text{ср}} = 599,1$ МПа и $s = 281,2$; системы № 2

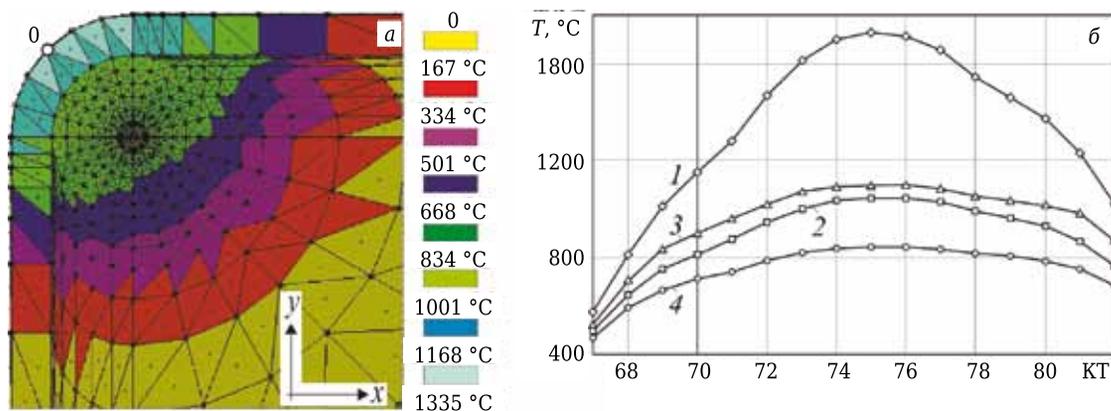


Рис. 1. Пример температурного поля в ПС шлифованной Al₂O₃-TiC-керамики системы № 3 (а) и характер изменения T в поверхности С5 (б) систем № 1–4 (1–4) под действием теплового потока

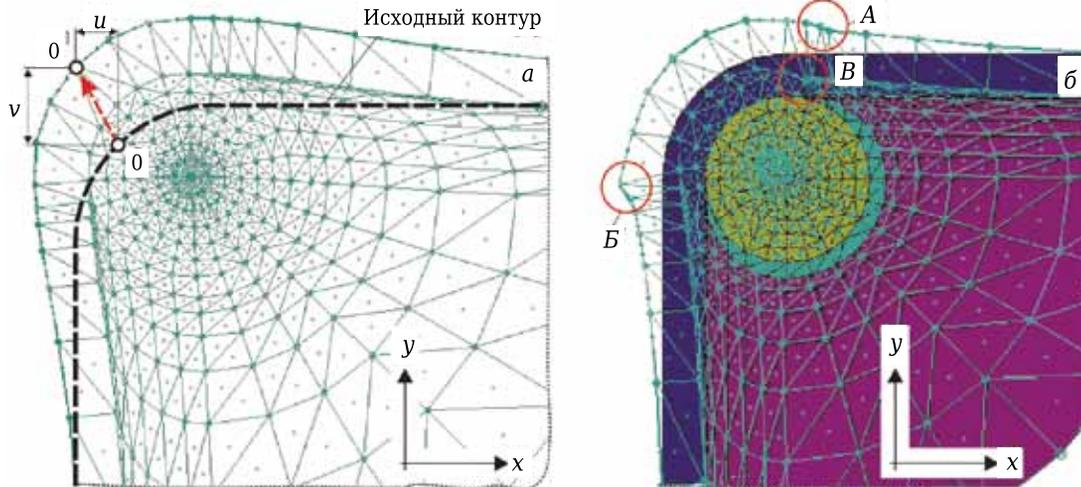


Рис. 2. Схема деформации ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1, 2, 4 (а) и № 3 (б) под действием теплового потока

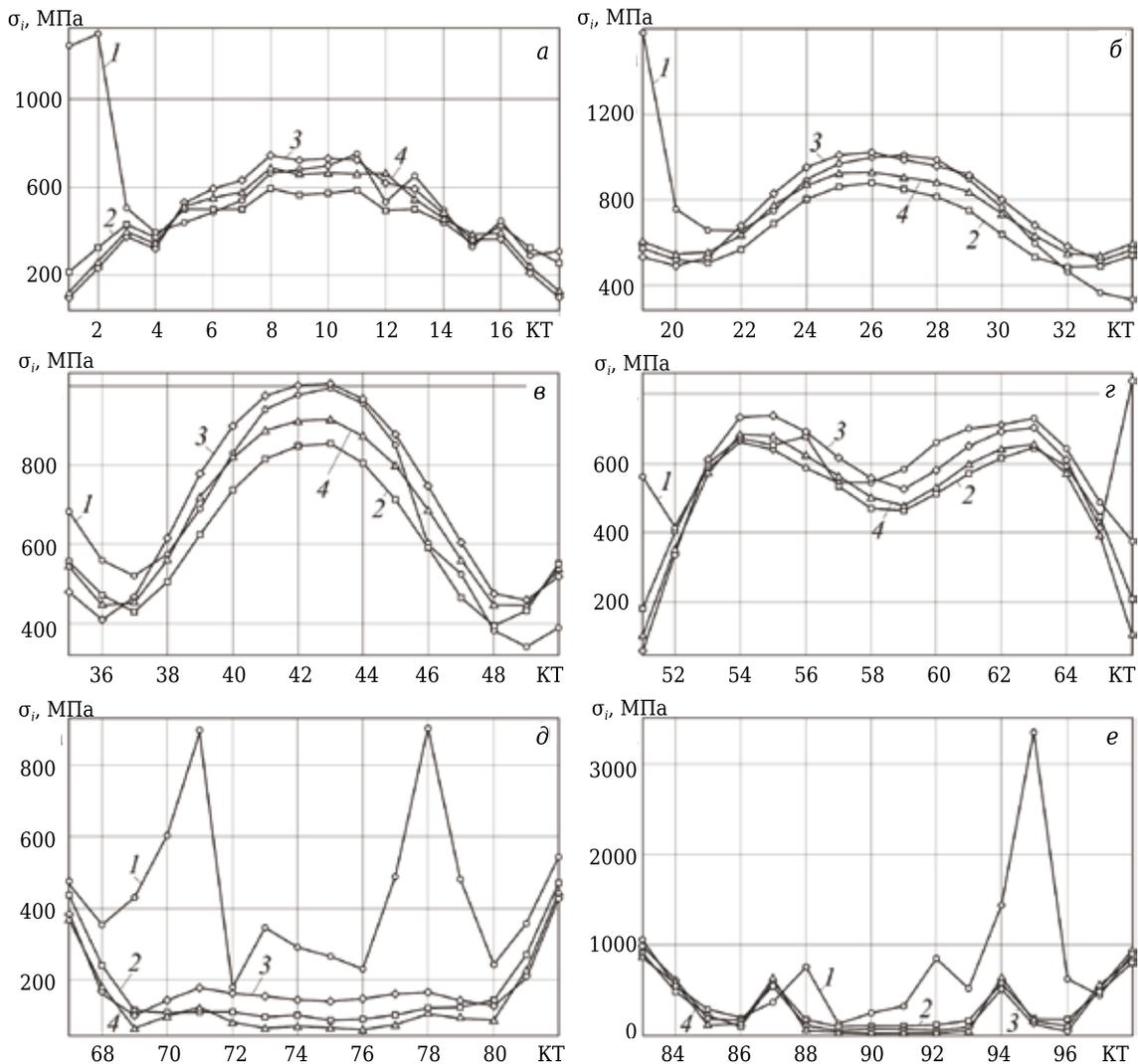


Рис. 3. Характер изменения σ в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г) и C5 (д) и C6 (е) керамики систем № 1-4 (1-4) под действием теплового потока

— от 218 до 599 МПа при $\sigma_{cp} = 444,1$ МПа и $s = 114,9$; системы № 3 — от 100 до 748 МПа при $\sigma_{cp} = 467,8$ МПа и $s = 219,9$; системы № 4 — от 117 до 679 МПа при $\sigma_{cp} = 452,7$ МПа и $s = 189,2$.

Статистические характеристики σ_i в поверхности *C1* керамики разных систем показывают, что наибольшими σ_{cp} и s характеризуется система № 1, наименьшими σ_{cp} — система № 2, наименьшими s — система № 3. Система № 4 имеет промежуточные значения σ_{cp} и s . Коэффициенты корреляции, значимые на уровне 0,05, для σ_i систем № 2, 3 и 4 имеют значения не менее 0,98, что свидетельствует о высокой степени связи между ними. Коэффициент корреляции для системы № 1 по отношению к трем другим системам имеет очень малое значение из-за разного характера изменения σ_i в КТ1 и КТ2 в этой системе по сравнению с тремя другими системами.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности *C2* керамики систем № 1–4 под действием теплового потока показан на рис. 3, б. Кривые для систем № 2–4 имеют одностипную сглаженную форму; в КТ25–КТ27 зафиксированы наибольшие σ_i , в КТ20 и КТ31 — наименьшие. Кривая для системы № 1 отличается от других формой участка КТ1–КТ3 с наибольшими σ_i и наименьшим значением σ_i в КТ34. В поверхности *C2* керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 336 до 1590 МПа при $\sigma_{cp} = 798,5$ МПа и $s = 303,1$; системы № 2 — от 485 до 884 МПа при $\sigma_{cp} = 664,1$ МПа и $s = 145,8$; системы № 3 — от 498 до 1024 МПа при $\sigma_{cp} = 757,6$ МПа и $s = 200,9$; системы № 4 — от 536 до 933 МПа при $\sigma_{cp} = 721,7$ МПа и $s = 153,9$.

Наибольшие σ_{cp} и s имеет система № 1, наименьшие — система № 2; системы № 3 и 4 имеют промежуточные значения σ_{cp} и s . Наибольшим коэффициентом корреляции (0,99), значимым на уровне 0,05, для σ_i характеризуется связь систем № 1, 2 и 3, наименьшим (0,39) — связь систем № 1 и 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности *C3* керамики систем № 1–4 под действием теплового потока показан на рис. 3, в. Видно, что все кривые имеют сглаженную форму, один максимум в КТ43 и два минимума в КТ36–КТ37 и КТ48–КТ49. В поверхности *C3* керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 341 до 999 МПа при $\sigma_{cp} = 677,6$ МПа и $s = 225,1$; системы № 2 — от 389 до 857 МПа при $\sigma_{cp} = 612,5$ МПа и $s = 162,6$; системы № 3 — от 413 до 1009 МПа при $\sigma_{cp} = 707,8$ МПа и $s = 225,5$; системы № 4 — от 444 до 915 МПа при $\sigma_{cp} = 666,1$ МПа и $s = 182$. Наименьшие σ_{cp} и s имеет система № 2, наибольшие — система № 3. Системы № 1 и 4 занимают промежуточные значения σ_{cp} и s . Наибольшим коэффициентом корреляции (0,98), значимым на уровне 0,05, для σ_i характеризуется связь систем № 3 и 4, наименьшим (0,91) — связь систем № 1 и 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности *C4* керамики систем № 1–4 под действием теплово-

го потока показан на рис. 3, г. Все кривые имеют одинаковую форму на участке от КТ54 до КТ65, а их периферийные участки для систем № 1 и 3 несколько отличаются от двух других. В общем случае все кривые имеют два максимума (КТ54, КТ55 и КТ63) и периферийные участки с наименьшими значениями σ_i для систем № 2 и 4, причем в КТ51 выделяется значение σ_i для системы № 1, а в КТ66 — значение σ_i для системы № 3. В поверхности *C4* керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 375 до 728 МПа при $\sigma_{cp} = 589,8$ МПа и $s = 101,3$; системы № 2 — от 180 до 686 МПа при $\sigma_{cp} = 515,3$ МПа и $s = 151,2$; системы № 3 — от 57 до 843 МПа при $\sigma_{cp} = 584,6$ МПа и $s = 186,9$; системы № 4 — от 103 до 681 МПа при $\sigma_{cp} = 502,4$ МПа и $s = 182,1$. Наибольшие σ_{cp} имеет система № 1, наименьшие σ_{cp} — система № 4, наибольшие s — система № 3, наименьшие s — система № 1. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,98), значимым на уровне 0,05, для σ_i характеризуется связь систем № 2 и 3, наименьшим (0,27) — связь систем № 1 и 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности *C5* керамики систем № 1–4 под действием теплового потока показан на рис. 3, д. Форма кривых выделяется среди кривых для поверхностей *C1–C4* тремя моментами: первый — форма кривой для системы № 1 принципиально отличается от формы других кривых; второй — на кривой для системы № 1 присутствуют два резких пика в КТ71 и КТ78, свидетельствующие о формировании микроструктурных концентраторов напряжений; третий — центральный участок кривых для систем № 2–4 от КТ69 до КТ80 характеризуется значениями σ_i меньшими, чем на периферии. В поверхности *C5* керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 176 до 903 МПа при $\sigma_{cp} = 442,6$ МПа и $s = 214,6$; системы № 2 — от 90 до 473 МПа при $\sigma_{cp} = 171,9$ МПа и $s = 121,6$; системы № 3 — от 106 до 439 МПа при $\sigma_{cp} = 186,6$ МПа и $s = 90,2$; системы № 4 — от 63 до 444 МПа при $\sigma_{cp} = 138,4$ МПа и $s = 115$. Наибольшими σ_{cp} и s характеризуется система № 1, наименьшим σ_{cp} — система № 3, наименьшим s — система № 3. Наибольший коэффициент корреляции (0,99), значимый на уровне 0,05, для σ_i разных систем имеет связь систем № 2 и 4, наименьший (0,09) — связь систем № 1 и 2.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности *C6* керамики систем № 1–4 под действием теплового потока показан на рис. 3, е. Видно, что форма кривых для систем № 2–4 является практически одинаковой, а форма кривой и значения σ_i для системы № 1 существенным образом различаются. На участке КТ91–КТ97 этой кривой присутствует резкий пик, иллюстрирующий многократное увеличение σ_i в КТ93–КТ96. В поверхности *C6* керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 79 до 3347 МПа при $\sigma_{cp} = 748,6$ МПа и $s = 778,4$; системы № 2 — от 93 до 912 МПа при $\sigma_{cp} = 333$ МПа и $s = 279,4$; системы № 3 — от 34 до 998 МПа

при $\sigma_{cp} = 306,4$ МПа и $s = 325,9$; системы № 4 — от 26 до 893 МПа при $\sigma_{cp} = 303$ МПа и $s = 315,4$. Наибольшие σ_{cp} и s имеет система № 1, наименьшие σ_{cp} — система № 4, наименьшие s — система № 2. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,99), значимым на уровне 0,05, для σ_i разных систем характеризуется связь систем № 2, 3 и 4, наименьшим (0,11) — связь систем № 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность структурных элементов, образующих ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики, определяет его тепловое и напряженное состояние под действием тепловой нагрузки. Изменение набора этих структурных элементов (в работе эти наборы заданы системами) приводит к трансформациям температурного поля, степени деформаций и уровня напряжений. Наиболее высокие температуры образуются в системе № 1, наименее высокие — в системе № 4. Под действием сформировавшегося температурного поля происходит локальное выдавливание ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики всех систем, причем схема упругих деформаций для систем № 1, 2 и 4 является однотипной, а для системы № 3 специфической. Эта специфика заключается в наличии трех локальных областей с резким изменением формы ПС. В разных системах горизонтальные u и вертикальные v перемещения одинаковых КТ существенно отличаются друг от друга, что приводит к значительным различиям в их напряженном состоянии.

Набор структурных элементов, образующих ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики, влияет на значения σ_i и характер их изменения. Например, в поверхности С6 наибольшие σ_i (3347 МПа) зафиксированы в системе № 1, наименьшие σ_i (26 МПа) — в системе № 4, причем разница более чем 120 раз. С учетом вероятностного характера сочетания структурных элементов в ПС керамики можно отметить факт формирования еще одного вида микроструктурных концентраторов напряжений, образующихся на границах чередующихся наборов структурных элементов. По характеру изменения σ_i в разных поверхностях выделяется система № 1; в поверхностях С1, С2, С4, С5 и С6 этой систе-

Библиографический список

1. **Кузин, В. В.** Компьютерное моделирование напряженного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики после шлифования. Силовой анализ / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 67–71.
2. **Zhao, Jun.** Cutting performance and failure mechanisms of an Al_2O_3 /WC/TiC micro-nano-composite ceramic tool / Jun Zhao, Xunliang Yuan, Yonghui Zhou // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2010. — Vol. 28, № 3. — P. 330–337.
3. **Kuzin, V. V.** The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools : Part 1. Macrolevel

мы формируются микроструктурные концентраторы напряжений, причем в первых трех поверхностях они формируются на периферийных участках, в двух последних — в центральной части.

В совокупности это означает, что роль теплового фактора в разрушении ПС деталей из Al_2O_3 -TiC-керамики при эксплуатации заключается в формировании многочисленных микроструктурных концентраторов напряжений разного вида, приводящих к появлению структурных дефектов на границе зерен оксида алюминия со слоем, сформировавшимся при шлифовании в результате пластической деформации этих зерен. Формирование столь сложного напряженно-деформированного состояния и экстремально высоких локальных напряжений на границах структурных элементов керамики с высокой вероятностью приведет к зарождению в ней дефектов в виде несплошностей, быстрому образованию зародышевых трещин и их росту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием основных положений компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики, автоматизированной системы термомеханических расчетов KS-SL v.1.0 и метода контрольных точек изучен характер изменения температуры и интенсивности напряжений в структурных элементах керамики под действием теплового шока. Полученные результаты позволили конкретизировать знания о тепловых и деформационных процессах, о формировании напряженного состояния ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики с учетом разного сочетания ее структурных элементов, об особенностях термомеханических процессов в ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики. Установлено, что роль теплового фактора в механизме разрушения ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики проявляется в формировании крайне неблагоприятных микроструктурных концентраторов напряжений.

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

/ V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.

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

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

Кузин, В. В. Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микро-

уровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.

5. **Cheng, M.** Mechanical properties of two types of Al₂O₃/TiC ceramic cutting tool material at room and elevated temperatures / Moli Cheng, Hanlian Liu, Bin Zhao [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 16. — P. 13869–13874.

6. **Yin, Z.** High temperature mechanical properties of Al₂O₃/TiC micro-nano-composite ceramic tool materials / Zengbin Yin, Chuanzhen Huang, Bin Zou [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 8. — P. 8877–8883.

7. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

Григорьев, С. Н. Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.

8. **Yin, Zengbin.** Friction and wear behaviors of Al₂O₃/TiC micro-nano-composite ceramic sliding against metals and hard materials / Zengbin Yin, Juntang Yuan, Chuanzhen Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 1982–1989.

9. **Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

Кузин, В. В. Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

10. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Al₂O₃-TiC-ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al₂O₃-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

11. **Li, Jing.** Influence of cobalt phase on mechanical properties and thermal shock performance of Al₂O₃-TiC composites / Jing Li, Lai-peng Ma // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, № 7. — P. 945–951.

12. **Kuzin, V. V.** Features of Al₂O₃-TiC ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigoriev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.

Кузин, В. В. Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al₂O₃-TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

13. **Kuzin, V. V.** Thermal and deformation processes occurring within a component surface layer made from oxide-carbide ceramic in contact with a nickel alloy component during heating loads / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 157–163.

Кузин, В. В. Тепловые и деформационные процессы в поверхностном слое детали из оксидно-карбидной керамики, контактирующей с деталью из никелевого сплава, при нагреве / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 53–59.

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

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

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

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

16. **Kuzin, V. V.** Effect of a TiC coating on the stress-strain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 376–380.

Кузин, В. В. Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.

17. **Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 4. Action of heat flow / M. A. Volosova, S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 91–96.

Волосова, М. А. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47–52.

18. **Dong, Wang.** Microstructure design and preparation of Al₂O₃/TiC/TiN micro-nano-composite ceramic tool materials based on properties prediction with finite element method / Dong Wang, Chao Xue, Yan Cao [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 51. — P. 5093–5101.

19. **Kuzin, V.** Designing of details taking into account degradation of structural ceramics at exploitation / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Volosova [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 268–271.

20. **Xu, C.** Finite element design and fabrication of Al₂O₃ / TiC / CaF₂ gradient self-lubricating ceramic tool material / Chonghai Xu, Guangchun Xiao, Yonglian Zhang [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 7. — Part B. — P. 10971–10983.

21. **Xiaoqin, Shen.** Finite-element analysis of residual stresses in Al₂O₃-TiC/W18Cr4V diffusion bonded joints / Xiaoqin Shen, Yajiang Li, U. A. Putschkov [et al.] // Computational Materials Science. — 2009. — Vol. 45, № 2. — P. 407–410.

22. **Кузин, В. В.** Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 64–69.

23. **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 31.07.20
© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2020 г.

К. т. н. **В. В. Шаптала**¹, д. т. н. **К. И. Логачев**¹ (✉), д. т. н. **Н. Н. Северин**²,
Е. Е. Хукаленко¹, **Ю. М. Гусев**²

¹ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

² ФГБОУ ВО «Белгородский юридический институт МВД России имени И. Д. Путилина», г. Белгород, Россия

УДК 533.6:628.5

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕНТИЛЯЦИИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЭЛЕКТРОСВАРОЧНЫХ РАБОТ

Рассмотрено устройство комплексной системы вентиляции, совмещающей местную вытяжную вентиляцию рабочих мест сварщиков и общеобменную вентиляцию помещений. С применением метода компьютерного моделирования рассчитаны поля подвижности воздуха, его температура и концентрация вредных примесей. Выполнен сравнительный анализ основных типов стационарных устройств местной вытяжной вентиляции электросварочных рабочих мест: вытяжных зонтов, сварочных панелей, а также отсосов с передувом. Определены условия эффективного использования подъемно-поворотных отсосов. Выявлены факторы, влияющие на эффективность их работы, и установлены сочетания влияющих факторов, обеспечивающих предельно допустимые концентрации вредных выделений в рабочих зонах сварщиков. Определены условия, при которых общеобменного эффекта местных отсосов достаточно для того, чтобы поддерживать в помещении концентрацию на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК). Полученные результаты могут применяться для разработки инженерных методов расчета и оптимизации вентиляционных устройств и систем, а также для анализа конструктивных и проектных решений по устройству вентиляции электросварочных производств.

Ключевые слова: электродуговая сварка, местная вытяжная вентиляция, общеобменная вентиляция.

ВВЕДЕНИЕ

Электродуговая сварка широко используется в различных отраслях народного хозяйства (машиностроение, производство строительных конструкций, строительно-монтажные и ремонтно-восстановительные работы). Процесс электродуговой сварки сопровождается рядом вредных факторов (выделение вредных аэрозолей, газов, излучение), а также имеет высокую пожарную опасность. Основным способом поддержания требуемых параметров микроклимата в рабочих зонах сварщиков является организация местной вытяжной вентиляции. Работа местных вытяжных устройств требует значительных энергозатрат. В связи с этим разработка энергосберегающих систем местной вытяжной вентиляции рабочих мест сварщиков является актуальной задачей [1–8].

Наиболее неблагоприятные условия труда наблюдаются при ручной сварке электродами.

При электродуговой сварке имеет место интенсивное выделение ядовитого сварочного аэрозоля и множества токсичных газов. Состав и интенсивность вредных выделений зависят от вида и расхода сварочных материалов (электродной проволоки, флюса), а также мощности электродуговой дуги [4].

Качество воздушной среды в помещениях, в которых ведутся электросварочные работы, определяется тепло- и массообменными процессами, которые формируют поля подвижности воздуха, его температуры и концентрации вредных примесей.

Основным, а в ряде случаев и единственным, способом нормализации среды в сварочных помещениях является вентиляция: местная вытяжная и общеобменная, которые применяются совместно. Нормируемыми параметрами рабочей зоны являются температура, подвижность воздуха и концентрация загрязняющих примесей (санитарные правила и нормы, гигиенические требования к микроклимату производственных помещений).

При расходе за шестичасовую смену 5 кг электродов марки МР-3 и параметрах электрической дуги $U = 30$ В, ток 600 А интенсивность выделения оксида марганца составляет $g = 0,36$ мг/с.



К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

При этом предельно допустимая концентрация (ПДК) оксида марганца равна $C_{\text{ПДК}} = 0,3 \text{ мг/м}^3$. Таким образом, для поддержания средней концентрации оксида марганца на предельно допустимом уровне в помещении, содержащем всего один электросварочный пост, необходимая производительность общеобменной вентиляции составляет $L = g/C_{\text{ПДК}} = 0,36/0,3 = 1,2 \text{ м}^3/\text{с} = 4320 \text{ м}^3/\text{ч}$. При этом из-за неоднородного распределения концентрации вредных примесей общеобменная вентиляция даже при высоких кратностях воздухообмена не позволяет обеспечить ПДК примесей в рабочих зонах сварщиков. Эта задача может быть решена только с помощью местных вытяжных устройств. Эффективность вентиляции рабочего места сварщика определяется выполнением двух взаимосвязанных задач: отклонением конвективной струи загрязненного воздуха от зоны дыхания сварщика и ее улавливание отсосом.

Вопросы расчета и организации вентиляции рабочих мест и помещений при выполнении электросварочных работ рассматривались в работах [2–4, 9–11].

При ручной электродуговой сварке могут использоваться следующие виды местных вытяжных устройств: подъемно-поворотные, перемещаемые воздухоприемники, стационарные местные отсосы, местные отсосы, встроенные в сварочное оборудование.

Местная вытяжная вентиляция является эффективной, но достаточно энергоемкой (энергия расходуется на работу побудителей тяги — вентиляторов), однако снижение производительности местных отсосов для уменьшения их энергопотребления приводит к выбиванию части вредных выделений в воздушную среду помещения, что повышает ее фоновое загрязнение. Основным средством борьбы с фоновым загрязнением сварочных помещений является общеобменная вентиляция, которая может осуществляться с помощью механического или естественного побуждения (аэрации), а также частично в результате работы самих местных отсосов. Таким образом, нормализация воздушной среды сварочного цеха может быть достигнута в результате работы комплексной системы вентиляции, состоящей из двух подсистем по примеру комплексных систем обеспыливания производственных помещений [5, 12]. Оптимальным будет такой режим работы комплексной системы вентиляции сварочного помещения, при котором энергозатраты на работу местной вытяжной вентиляции будут минимальными, но достаточными для поддержания ПДК вредных примесей в рабочих зонах, а общеобменный эффект, создаваемый местными вытяжками, дополненный естественным воздухообменом (аэрацией) помещения, будет достаточным для поддержания и фоновой концентрации вредных примесей на уровне ПДК.

МЕТОДЫ

Работу отсосов моделировали в рамках полевой модели, включающей в себя уравнения движения воздуха (уравнения Навье – Стокса), уравнения тепло- и массопереноса для исследования распределений температуры и концентрации вредных примесей [3, 6, 13–19].

$$\begin{aligned} \nabla \cdot U &= 0, \\ \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla U \cdot U - \nabla \cdot \left((\nu_l - \nu_t) (\nabla U + \nabla U^T) - \frac{2}{3} (\nu_l - \nu_t) \nabla \cdot U \cdot I \right) &= -\frac{\nabla p}{\rho_0} - (1 - \beta(T - T_0)) \cdot g, \\ \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (UT) - \nabla \cdot \left(\left(\frac{\nu_l}{Pr_l} + \frac{\nu_t}{Pr_t} \right) \nabla T \right) &= \frac{g_T}{\rho C_p}, \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (UC) - \nabla \cdot \left(\left(\frac{\nu_l}{Sm_l} + \frac{\nu_t}{Sm_t} \right) \nabla C \right) &= g_c. \end{aligned} \quad (1)$$

где β — коэффициент теплового расширения воздуха; T_0 , ρ_0 — средние значения температуры воздуха и его плотности соответственно; ν_l , ν_t — коэффициенты молекулярной и турбулентной вязкости соответственно; Pr , Sm — числа Прандтля и Шмидта; g_T , g_c — интенсивности выделения теплоты и примеси в вентилируемом пространстве соответственно.

Уравнения (1) дополняются уравнениями k - ε модели турбулентности, а также граничными условиями для вычисляемых величин. Для решения данной системы уравнений использовали гидродинамический пакет Ansys Fluent [15].

Интенсивность теплоступлений от сварочной дуги g_T , Вт/(м³·с), расходуемых на нагрев конвективной струи загрязненного воздуха определяли по формуле [4]

$$g_T = 0,1I \cdot U, \quad (2)$$

где I и U — сила и напряжение сварочного тока, соответственно, $U = 30 \text{ В}$.

Интенсивность выделения оксида марганца считали постоянной: $g_c = 0,36 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ [4].

В процессе моделирования изучали условия, при которых обеспечивались предельно допустимая концентрация оксида марганца в рабочей зоне, а также условия выноса части загрязненного потока в помещении.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее универсальными являются подъемно-поворотные перемещаемые вытяжные устройства. Они могут быть использованы при любых видах сварки. Однако при фиксированном расположении подъемно-поворотного отсоса по мере удаления места сварки от воздухоприемной воронки эффективность отсоса снижается. В связи с этим возникает необходимость регулирования производительности с учетом необходимых размеров зоны эффективного улавливания. Ограниченность зоны эффективного улавливания — удаление порядка 0,4 м — приводит к необходимости многократного перемещения воздухоприемной воронки при работе с протяженными конструкциями, что

затрудняет работу сварщика и снижает ее производительность. Поэтому наряду с подъемно-поворотными отсосами широкое распространение получили стационарные отсосы различных конструкций. При использовании вытяжного зонта максимально используется энергия восходящей конвективной струи над местом сварки. Однако сварочный факел в этом случае может проходить через зону дыхания сварщика. Добиться минимально необходимого отклонения сварочного фактора от зоны дыхания (0,3 м) можно путем смещения рабочего стола (рис. 1, а) относительно вытяжного зонта. Еще большего отклонения при умеренных расходах отсасываемого воздуха можно добиться с использованием сварочные панели (рис. 1, б).

Дальнейшее смещение стола при использовании вытяжного зонта или снижение высоты расположения сварочной панели приводит к значительному увеличению расхода отсасываемого воздуха, необходимого для обеспечения ПДК в рабочей зоне. Часто применяемым приемом повышения эффективности местных отсосов является использование передувочных

устройств [2, 4, 20–22]. Дополнение вертикального отсоса с передувкой позволяет еще более расширить рабочую зону, однако не позволяет уменьшить необходимый расход отсасываемого воздуха, так как при его снижении происходит частичное выбивание загрязненной конвективной струи в помещение, это же явление происходит при увеличении интенсивности передувки (рис. 2).

Таким образом, устойчивая работа системы вертикальный отсос – передувка возможна лишь при определенном соотношении расходов отсасываемого и подаваемого передувкой воздуха. Например, для вертикального отсоса с передувкой (см. рис. 2) и приведенных выше условий оптимальное соотношение объемных расходов составляет: расход отсасываемого воздуха 0,5 м³/с, расход воздуха подаваемого через передувку, 0,1 м³/с. Если точки сварки расположены близко к плоскости стола, то наибольшую эффективность имеет схема организации местной вытяжной вентиляции с передувкой, показанной на рис. 3. Приведенные результаты расчетов получены для условий равномерного подтекания воздуха к отсосу.

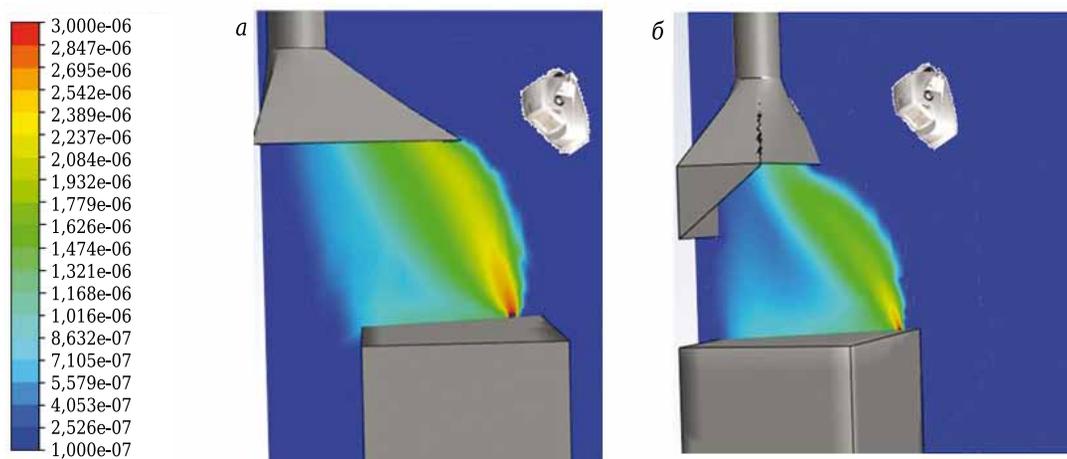


Рис. 1. Поля концентраций вредных выделений при расходе удаляемого воздуха $V = 0,53 \text{ м}^3/\text{с}$, мощность сварочной дуги $W = 18000 \text{ Вт}$: а — вытяжной зонт; б — сварочная панель

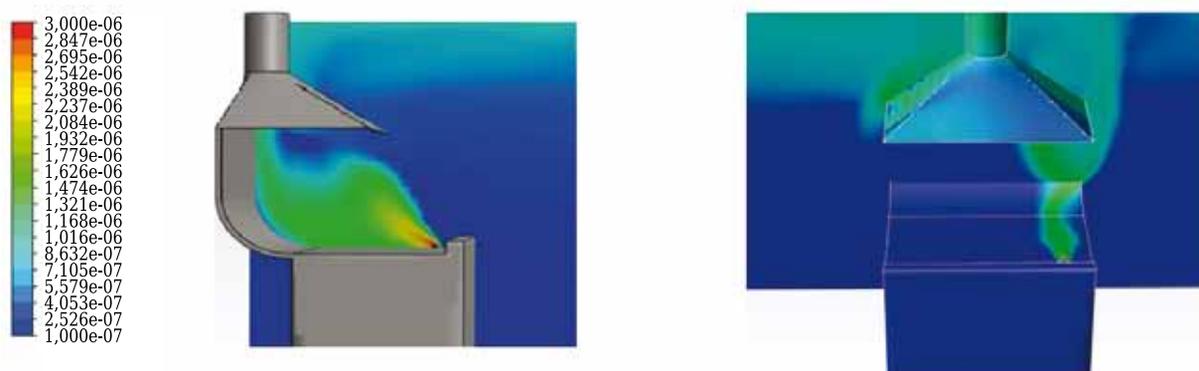


Рис. 2. Поле концентрации вредных примесей при использовании вытяжного зонта с передувкой вдоль поверхности стола

Нерегулярность течений окружающего воздуха, подтекающих к отсосам для компенсации удаляемого воздуха, нестабильность теплофи-

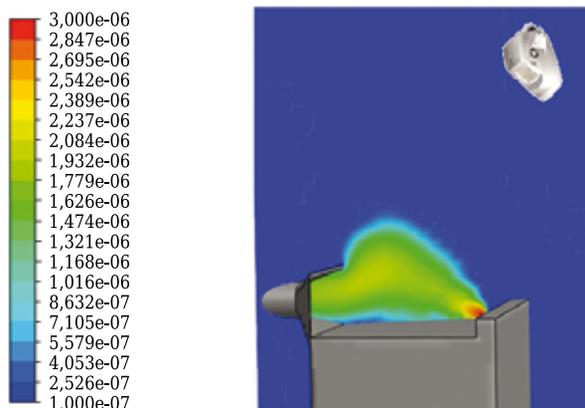


Рис. 3. Распределение концентрации вредных примесей. Производительность бокового отсоса с передувом $V = 0,3 \text{ м}^3/\text{с}$

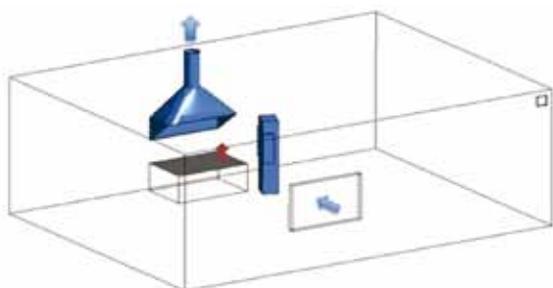


Рис. 4. Схема помещения сварочного цеха

зических процессов сварки, перемещения точки сварки в плоскости стола и другие неопределенные факторы приводят к нарушению условий полного захвата конвективной струи отсосом и рассеиванию части вредных выделений во внутреннее пространство (рис. 4, 5).

При выполнении сварочного шва или точечной сварки габаритной конструкции снижение интенсивности всасывающего спектра в периферийных точках стола также приводит к выбиванию вредностей в помещение (см. рис. 5).

При использовании сварочной панели вынос вредностей в помещение усиливается, однако создаваемого местной вытяжкой общеобменного эффекта достаточно для того, чтобы поддерживать в помещении концентрацию на уровне ПДК. Использование бокового отсоса с передувом позволяет расширить рабочую зону. Также установлено, что эффективность горизонтального отсоса менее подвержена влиянию изменения расположения точки сварки в плоскости стола.

Еще одним фактором, влияющим на эффективность отсоса, является производственная необходимость регулирования мощности электрической дуги в связи с изменением вида сварочных работ.

Из полученных результатов следует, что изменение силы сварочного тока меньше влияет на эффективность сварочной панели. Расчеты показали, что при сварке с силой тока дуги $I = 100 \text{ А}$ в центральной области

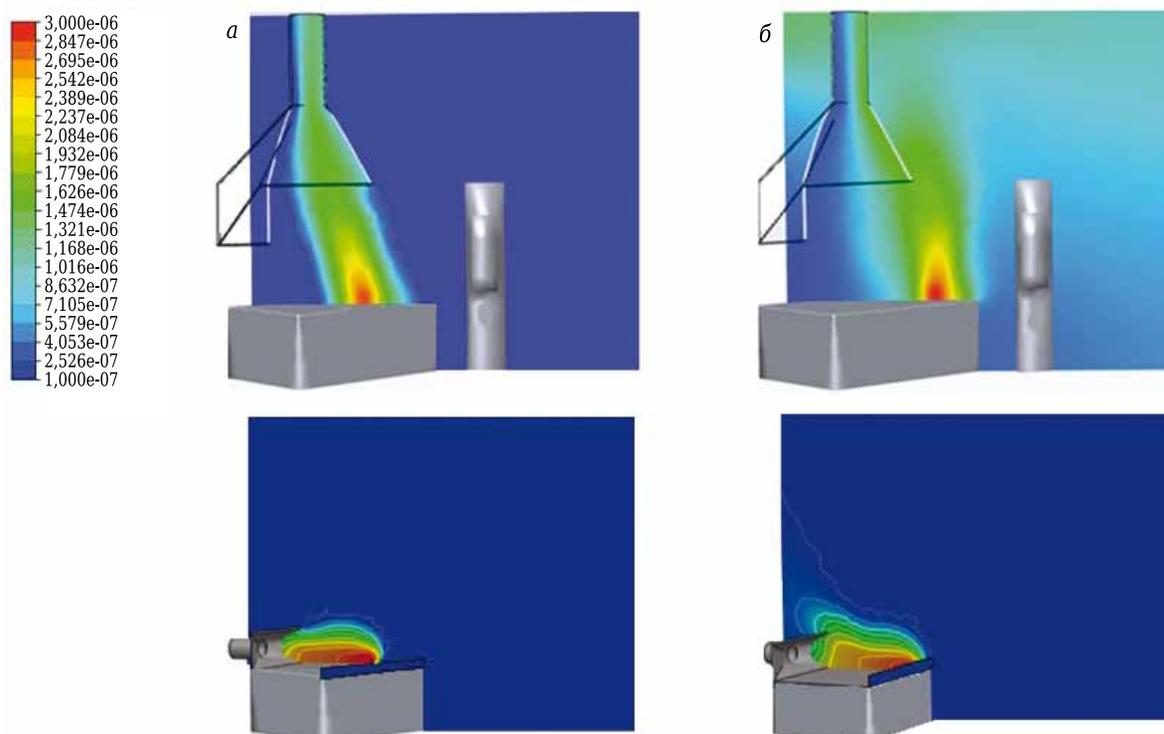


Рис. 5. Изменения распределения концентрации вредных выделений в рабочей зоне сварочного поста в зависимости от положения точки сварки при $I = 600 \text{ А}$, $V = 0,4 \text{ м}^3/\text{с}$: а — центральная зона; б — периферийная зона

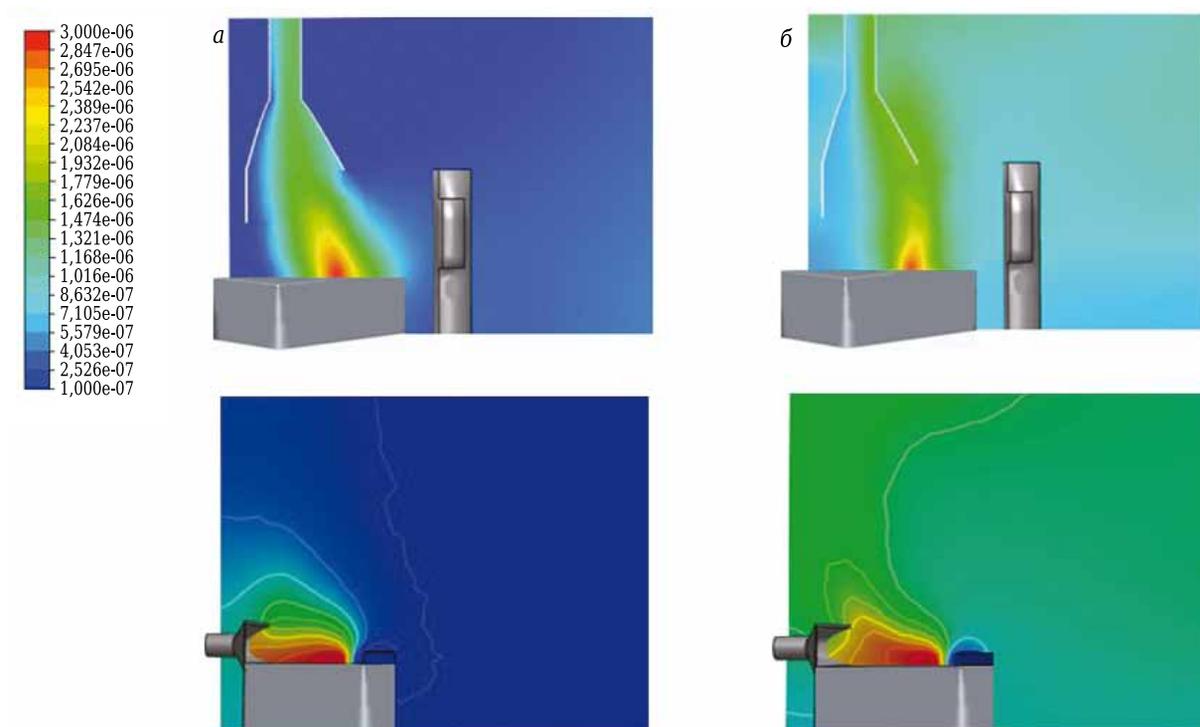


Рис. 6. Изменение распределения концентрации вредных выделений в рабочей зоне сварочного поста в зависимости от силы сварочного тока при сварке в центральной зоне сварочного стола для производительностей панели $V = 0,25 \text{ м}^3/\text{с}$, бокового отсоса $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$, переддува $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$: а — $I = 100 \text{ А}$; б — $I = 600 \text{ А}$

стола для поддержания ПДК в рабочей зоне достаточно V до $0,2 \text{ м}^3/\text{с}$, а при силе тока дуги $I = 600 \text{ А}$ до $0,4 \text{ м}^3/\text{с}$. Для последнего случая концентрация оксида $C_{уд} = g/V = 3,6e-7/0,4 = 0,9 \text{ мг}/\text{м}^3$, где g — интенсивность выделения оксида марганца. Для периферийных областей при токе $I = 600 \text{ А}$ необходимый объем воздуха составляет $0,4\text{--}0,6 \text{ м}^3/\text{с}$, а концентрация в отсасываемом воздухе приближается к ПДК. Таким образом, сварочная панель при сварке в периферийной области работает в режиме общеобменной вытяжки, что не является энергосберегающим решением, так как местные вытяжные системы более энергоемки, чем общеобменные.

При отклонении влияющих факторов от оптимальных значений условия полного улавливания нарушаются и часть вредных выделений попадает в помещение. При отсутствии общеобменной вентиляции оценить величину выноса вредных примесей $g_{вын}$ в помещение можно по формуле

$$g_{вын} = C_{ср.в пом} \cdot L_{отс}, \quad (3)$$

где $C_{ср.в пом}$ — среднее значение концентрации вредных примесей в помещении; $L_{отс}$ — общий расход воздуха, удаляемый всеми отсосами.

Коэффициент аспирации отсоса $k_{асп}$ можно вычислить по формуле

$$k_{асп} = (g_{выд} - g_{вын})/g_{выд}. \quad (4)$$

Числитель представляет собой количество вредных выделений, улавливаемых непосредственно от источника выделения. Остальная часть выделений $g_{вын}$, пройдя через помещение, возвращается в вытяжные устройства вместе с воздухом, компенсирующим их работу.

Величина $g_{вын}$ может быть минимизирована двумя способами: путем усовершенствования конструкций отсосов или увеличением производительности местных отсосов, что будет вести к снижению концентрации вредных примесей в удаляемом воздухе $C_{уд}$. Поэтому для количественной оценки энергетической эффективности вытяжного устройства в работах [18, 19] наряду с производительностью местных отсосов и коэффициентом аспирации предлагается коэффициент эффективности:

$$k_{эфф} = k_{асп} \cdot \frac{C_{уд}}{C_{ПДК}}. \quad (5)$$

Работа местного вытяжного устройства считается эффективной при $k_{эфф} > 1$, так как его уменьшение свидетельствует о приближении режима работы местных отсосов к режиму работы общеобменной вытяжки.

На графиках показана зависимость коэффициента эффективности отсосов от величины сварочного тока при условии сварки в центральной области стола (рис. 7).

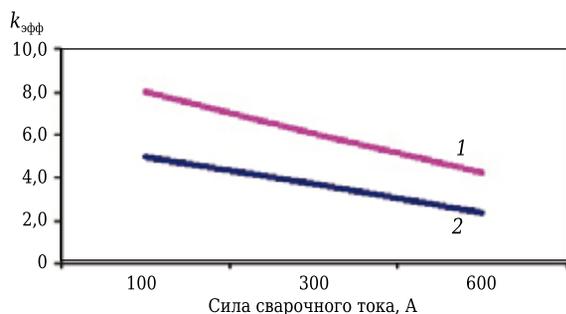


Рис. 7. Зависимость коэффициента эффективности отсоса от величины силы тока: 1 — сварочная панель; 2 — боковой отсос с передувом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка оптимальных технических решений по организации вентиляции электросварочного производства возможна лишь в рамках предлагаемого комплексного подхода, основанного на рациональном совмещении местной вытяжной вентиляции рабочих мест и общеоб-

Библиографический список

1. **Logachev, K. I.** On the resistance of a round exhaust hood, shaped by outlines of the vortex zones occurring at its inlet / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // Building and Environment. — 2019. — Vol. 151. — P. 338–347.
2. **Посохин, В. Н.** Расчет местных отсосов от тепло- и газовыделяющего оборудования / В. Н. Посохин. — М.: Машиностроение, 1984. — 160 с.
3. **Месхи, Б. Ч.** Математическое и компьютерное моделирование формирования параметров производственной среды в целях проектирования и оптимизации систем вентиляции помещений / Б. Ч. Месхи, Ю. И. Бульгин, А. Н. Легконогих, А. Л. Гайденко // Вестник ДГТУ. — 2014. — № 2. — С. 46–55.
4. **Писаренко, В. Л.** Вентиляция рабочих мест в сварочном производстве / В. Л. Писаренко, М. Л. Рогинский. — М.: Машиностроение, 1981 — 120 с.
5. **Минко, В. А.** Обеспыливающая вентиляция / В. А. Минко, И. Н. Логачев, К. И. Логачев [и др.]. — Белгород: Изд-во БГТУ, 2010 — 565 с.
6. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova. — BocaRaton: CRC Press, 2015. — 576 p.
7. **Logachev, I. N.** Methods and means of reducing the power requirements of ventilation systems in the transfer of free-flowing materials / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.
8. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузке сыпучих материалов / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 66–70.
9. **Пухал, В. А.** Энергосбережение в системах промышленной вентиляции / В. А. Пухал, К. О. Суханов, А. М. Гримитлин // Вестник гражданских инженеров. — 2016. — № 6. — С. 156–162.

менной вентиляции помещений с применением методов математического и компьютерного моделирования.

Для основных типов стационарных отсосов установлена зависимость эффективности улавливания вредных веществ от следующих влияющих факторов: конструктивных особенностей отсосов, расположения точки сварки в плоскости стола, силы сварочного тока. Найдены сочетания влияющих факторов, обеспечивающие ПДК вредных примесей в рабочей зоне.

Полученные результаты могут применяться для разработки инженерных методов расчета и оптимизации вентиляционных устройств и систем, а также для анализа конструктивных и проектных решений по устройству вентиляции электросварочных производств при их реконструкции и модернизации.

* * *

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

9. **Гримитлин, А. М.** Исследование подавления и локализации конвективных потоков от тепловыделяющего технологического оборудования с использованием метода математического моделирования / А. М. Гримитлин, Р. Б. Знаменский, Г. Я. Крупкин, М. А. Луканина // Инженерные системы. АВОК – Северо-Запад. — 2011. — № 2. — С. 36–40.
10. **Гримитлин, А. М.** Вентиляция и отопление судостроительных производств / А. М. Гримитлин, Г. М. Позин // Инженерно-строительный журнал. — 2013. — № 6. — С. 7–11.
11. **Grimitlin, A. M.** Ventilation of electric welding production / A. M. Gritmitlin // World Applied Sciences Journal. — 2013. — Vol. 23, № 13. — P. 50–54.
12. **Шаптала, В. Г.** Вопросы комплексного обеспыливания производственных помещений предприятий промышленности строительных материалов / В. Г. Шаптала, А. С. Горлов, Н. Н. Северин, Ю. М. Гусев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. — 2019. — № 1. — С. 81–85.
13. **Копин, С. В.** Компьютерное моделирование параметров приточно-вытяжной вентиляционной системы / С. В. Копин // Безопасность труда в промышленности. — 2020. — № 2. — С. 7–11.
14. **Лойцянский, Л. Г.** Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. — М.: Наука, 1973. — 898 с.
15. **Патанкар, С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 152 с.
16. **Versteeg, H. K.** An Introduction to CFD in its volume method / H. K. Versteeg, W. Malasekera. — London: Pearson Education Limited, 2007 — 517 p.
17. **Позин, Г. М.** Местная вытяжная вентиляция — самый эффективный способ организации воздухообмена в помещении / Г. М. Позин // Журнал С.О.К. — 2006. — № 10. — С. 106–111.

18. **Cao, Z.** A Comparison of concentrated contaminant removal in enclosure by using mixing ventilation and vortex ventilation / *Z. Cao, Y. Wang, M. Wang* // International Conference on Building Energy & Environment. — 2018. — P. 136–145.

19. **Cao, Z.** Performance evaluation of different air distribution systems for removal of concentrated emission contaminants by using vortex flow ventilation system / *Z. Cao, Y. Wang, C. Zhai, M. Wang* // Building and Environment. — 2018. — Vol. 142. — P. 211–220.

20. **Уляшева, В. М.** Повышение эффективности способов очистки вентиляционных выбросов на предприятиях строительной индустрии / *В. М. Уляшева, А. М. Гримитлин, Н. А. Черников* // Вода и экология: проблемы и решения. — 2018. — № 4. — С. 92–98.

21. **Ovsyannikov, Y. G.** Reducing the power consumption of ventilation systems through forced recirculation / *Y. G. Ovsyannikov, A. B. Gol'tsov, A. S. Seminenko* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 557–561.

Овсянников, Ю. Г. Снижение энергоемкости аспирационных систем за счет принудительной рециркуляции / *Ю. Г. Овсянников, А. Б. Гольцов, А. С. Семиненко* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 64–68.

22. **Эльтерман, В. М.** Вентиляция химических производств / *В. М. Эльтерман*. — М.: Химия, 1980. — 288 с. ■

Получено 08.06.20

© В. В. Шаптала, К. И. Логачев, Н. Н. Северин,
Е. Е. Хукаленко, Ю. М. Гусев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

37th Assembly
AMC
Advanced Materials Congress

European
Advanced Nanomaterials Congress
22 – 24 March 2021 | Stockholm, Sweden

JOIN US IN THE
CITY OF NOBEL
STOCKHOLM, SWEDEN

<https://www.advancedmaterialscongress.org/oct20/>

Д. т. н. А. В. Хохряков, к. т. н. Г. А. Студенок (✉), к. т. н. А. Г. Студенок,
к. т. н. А. М. Ольховский

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

УДК 628.3

ВЫБОР МЕТОДА ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ АСБЕСТОСодержАЩЕЙ РУДЫ

Выполнен анализ механизма загрязнения карьерных вод при буровзрывной подготовке асбестосодержащего сырья под влиянием техногенных и природных факторов, который может служить основой для принятия конкретных технологических решений, обеспечивающих снижение негативного воздействия на окружающую среду при разработке месторождений хризотил-асбеста. Представлена зависимость поступления соединений азота в карьерные воды от расхода взрывчатых веществ и объема образования карьерных вод. Показана возможность использования очистки карьерных вод в отработанных открытых горных выработках, борта которых сложены пластичными асбестосодержащими породами. Проанализирована связь объемов внутреннего отвалообразования с загрязнением карьерных дренажных вод.

Ключевые слова: асбестосодержащая руда, серпентиниты, очистка карьерных вод.

Огнеупорные свойства хризотил-асбеста предопределили его использование при изготовлении несгораемых текстильных изделий, фильтров, теплоизоляции, огнестойких красок, наполнителей для пластмасс и асбестоцемента. Производство асбеста связано с добычей асбестосодержащих серпентинитов открытым способом с применением буровзрывной подготовки горной массы и последующим сухим обогащением. Одним из экологических последствий буровзрывной подготовки горной массы на предприятиях по добыче асбестосодержащей руды является загрязнение карьерных дренажных вод, сбрасываемых в дальнейшем в водные объекты, соединениями азота. Кроме буровзрывной подготовки источником загрязнения карьерных вод является технология внутреннего отвалообразования, являющаяся дополнительным источником поступления соединений азота в карьерные воды (вследствие вымывания атмосферными осадками и подземными водами сорбированных взорванной горной массой оксидов азота). Очистка этих вод может производиться в отработанных открытых горных выработках, при этом одним из основных критериев их применимости для целей очистки является отсутствие обратного оттока

очищаемых вод из них. Это условие является выполнимым для предприятий, добывающих асбестосодержащие серпентиниты, ввиду высокой пластичности данных пород, а также содержания в них волокон асбеста, которые могут усиливать водоупорные свойства.

Основной объем отводимых в поверхностные водные объекты сточных вод горных предприятий вне зависимости от способа разработки месторождения приходится на дренажные воды, образующиеся при осушении месторождений. Основная часть загрязнения этих вод приходится на соединения азота (продукты распада аммиачной селитры) — основного компонента массово применяемых в настоящее время во всем мире при разработке месторождений полезных ископаемых взрывчатых веществ (эмульсия водного раствора аммиачной селитры в жидких углеводородах с различными добавками). Соединения азота представлены в дренажных водах ионом аммония, ионом нитрита и ионом нитрата.

Величина платы за сброс загрязняющих веществ со сточными водами определяется в настоящее время [1] умножением платежной базы (массы загрязняющего вещества, сброшенного за год, в тоннах) на ставку платы за сброс одной тонны данного вещества. Размеры ставок платы прямо пропорциональны экологической опасности загрязняющих веществ. Так, за 1 т аммиачного азота, отведенного в водные объекты, предприятие обязано было заплатить в 2019 г. с учетом [2] без повышающих коэффициентов 1237,8 руб., за 1 т иона нитрита и 1 т иона ни-



Г. А. Студенок
E-mail: genand@mail.ru

трата 7736,6 и 15,5 руб. соответственно. Наиболее высокая величина ставки платы за сброс нитрит-иона объясняется его большей экологической опасностью по сравнению с другими соединениями азота, в первую очередь для ихтиофауны водных объектов. Нитрит-ион реагирует с гемоглобином крови рыб, что вызывает у них гипоксию. Нитрит-ионы также негативно влияют на организм человека [3].

Снижение концентрации соединений азота в карьерных водах может быть достигнуто двумя группами мероприятий: очисткой карьерных вод от соединений азота различными способами, а также инженерно-техническими и инженерно-организационными мероприятиями по предотвращению загрязнения карьерных вод соединениями азота.

Очистка может производиться физико-химическими, химическими и биологическими методами. На крупных горных предприятиях на практике реализуется биологический метод очистки [4–6] вследствие необходимости обработки значительных объемов карьерных вод, что практически невозможно при применении химических и физико-химических методов очистки ввиду крайне высоких удельных затрат.

Инженерно-технические и инженерно-организационные мероприятия предполагают корректировку технологических процессов горного предприятия, касающихся буровзрывных работ [7–11]. При этом если мероприятия организационного характера (например, минимизация проливов взрывчатых веществ (ВВ) при транспортировке и зарядке скважин и своевременная ликвидация проливов) касаются в основном производственной дисциплины и могут быть реализованы путем ее повышения, то, например, предварительное осушение скважин с вводом гидрофобизирующих агентов или применение ВВ с низким содержанием азота меняет саму технологию взрывных работ, что неизбежно приведет к удорожанию данного процесса и скажется на себестоимости продукции.

Кроме того, рассмотренные мероприятия, направленные на предотвращение загрязнения карьерных вод соединениями азота, касаются только той массы соединений азота, которые переходят в карьерные воды за счет частичного растворения ВВ, и не могут повлиять на те соединения азота (среди которых наиболее токсичный — нитритный азот), наличие которых в карьерных водах объясняется переходом в них продуктов взрыва — оксидов азота.

Поступление в карьерные воды соединений азота при ведении взрывных работ связано с комплексом процессов, накладывающихся друг на друга: растворением аммиачной селитры (нитрата аммония), входящей в состав взрывчатых веществ, при зарядке обводненных скважин; адсорбцией окислов азота, образующихся

при взрыве, горной массой и последующим их вымыванием атмосферными осадками.

Поступление в карьерные воды аммонийного азота связано с его растворением и вымыванием из нитрата аммония при зарядке обводненных скважин (просыпями или разливами взрывчатых веществ при зарядке скважин, а также с отказами скважин). Загрязнение карьерных вод нитритным азотом связано только с сорбцией горной массой образующихся при взрывах оксидов азота, их последующим вымыванием атмосферными осадками и поступлением образующегося нитритного азота в карьерные воды. Поступление нитратного азота в карьерные воды связано как с процессом растворения нитрата аммония (как и аммонийного азота), так и с вымыванием атмосферными осадками сорбированных горной массой оксидов азота. В результате количество соединений азота, поступающих в карьерные воды в условиях конкретного горного предприятия определяется как техногенными, так и природными факторами. К техногенным факторам относятся объемы и виды применяемых ВВ при буровзрывной подготовке горной массы к экскавации и их свойства (водорастворимость ВВ в обводненных скважинах, количество газообразных оксидов азота, образующихся при ведении взрывных работ). К природным факторам относятся гидрогеологические (обводненность горных пород), гидрометеорологические (количество атмосферных осадков) и гидрохимические (химический состав дренируемых подземных вод) условия разрабатываемых месторождений. Природные факторы определяют в конечном счете объемы карьерных дренажных вод.

В соответствии с химическим составом аммиачной селитры и молекулярной массой образующихся при ее растворении ионов NH_4NO_3 в ней содержится 22,5 % иона NH_4^+ и 77,5 % иона NO_3^- (соотношение $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+ = 3,44$). Точно такое же количественное соотношение между ионами NH_4^+ и NO_3^- будет сохраняться и в дренажных водах при протекании процесса растворения ВВ. Остальное количество иона NO_3^- в дренажных водах будет связано с вымыванием сорбированных горной массой оксидов азота. Массу нитрит-иона можно рассчитать вычитанием из общей массы соединений азота массы иона аммония и иона нитрата. Результаты расчета массы выноса поступающих соединений азота в дренажные воды от растворения ВВ в скважинах и вымывания сорбированных оксидов азота из горной массы на примере крупного горного предприятия приведены в таблице. В среднем от количества используемой аммиачной селитры в карьерный водоотлив поступает около 9,8 % (3,4 % от растворения аммиачной селитры и 6,4 % от вымывания сорбированных окислов азота), что в сочетании со значительными объемами исполь-

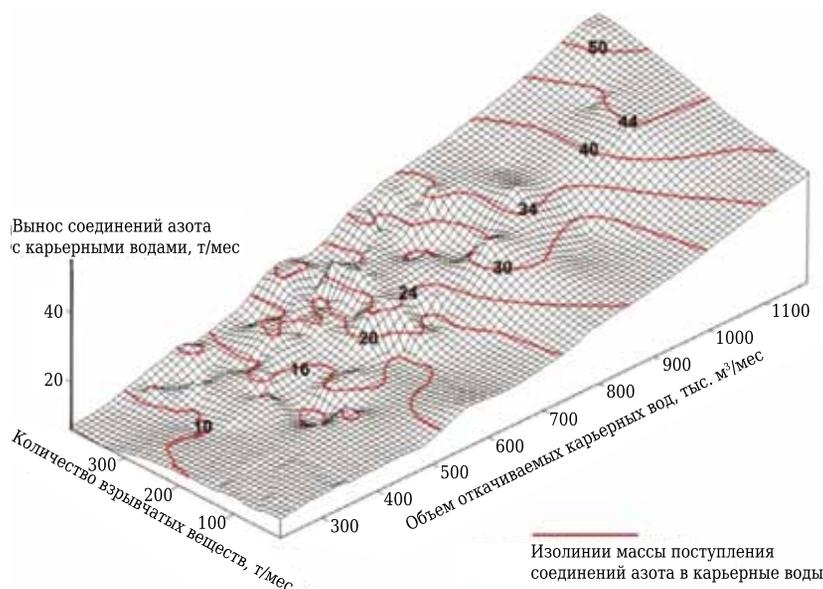


Рис. 1. Графическая трехмерная модель изменения массы соединений азота в карьерных водах в зависимости от объема отводимых карьерных вод и массы азота в использованных ВВ

зования ВВ (в среднем около 10 тыс. т ежегодно в пересчете на массу аммиачной селитры) приводит к существенному загрязнению карьерных дренажных вод.

На основе анализа результатов наблюдений за поступлением соединений азота в карьерные воды, динамикой расхода взрывчатых веществ и объема карьерных вод в период 2006–2017 гг. для условий крупного горного предприятия по производству хризотил-асбеста была построена двухпараметрическая модель (рис. 1), отражающая зависимость поступления соединений азота в карьерные воды от расхода ВВ и объема

карьерных вод. Количественное соотношение расхода ВВ и объема карьерных вод, определяющее массу поступающих с карьерными водами соединений азота в окружающую среду, т/мес, рассчитано по формуле:

$$M = 0,0447V + 0,0199B - 11,197,$$

где V — объем карьерных вод, тыс. м³/мес; B — расход ВВ, т/мес.

На рис. 2 и 3 показаны графики, характеризующие влияние отдельных факторов на

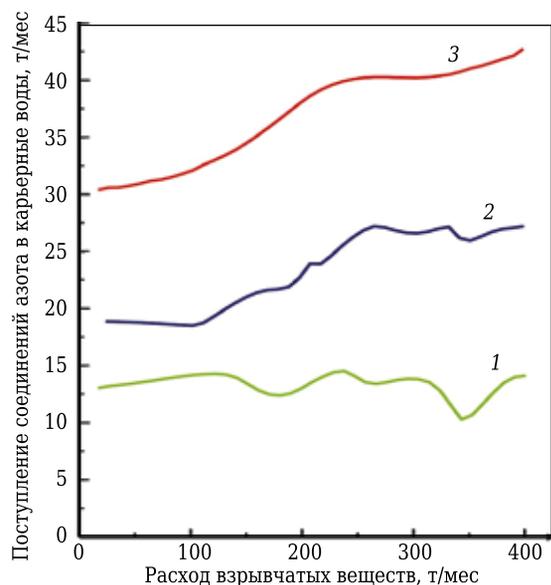


Рис. 2. Зависимость поступления соединений азота в карьерные воды от расхода взрывчатых веществ при постоянном объеме карьерных вод в условиях крупного горного предприятия – производителя хризотил-асбеста: 1 — 400 тыс. м³/мес; 2 — 700 тыс. м³/мес; 3 — 1000 тыс. м³/мес

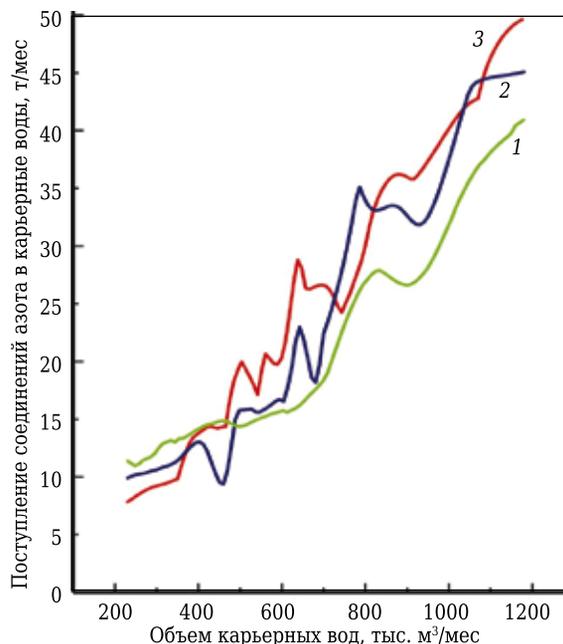


Рис. 3. Зависимость поступления соединений азота в карьерные воды от объема образования карьерных вод при постоянном расходе взрывчатых веществ в условиях крупного горного предприятия – производителя хризотил-асбеста: 1 — 100 т/мес; 2 — 200 т/мес; 3 — 300 т/мес

массу поступления соединений азота в карьерные воды. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод о ведущем вкладе объема карьерных вод на поступление в них соединений азота. При увеличении объема карьерных вод в 2 раза (от 400 до 800 тыс. м³/мес) поступление соединений азота в карьерные воды увеличилось в 2,2 раза (от 13,7 до 30 т/мес) при расходе ВВ 300 т/мес (см. рис. 3). В случае такого же двукратного увеличения количества ВВ (от 200 до 400 т/мес) поступление в них соединений азота увеличивается незначительно (от 38 до 42,5 т/мес) при максимальном значении объема образования карьерных вод 1000 тыс. м³/мес (см. рис. 2).

Преимущественное влияние объема карьерных дренажных вод на поступление соединений азота в карьерные воды объясняется следующим. Лимитирующей (ограничивающей) стадией процесса массоотдачи, который описывается законом Фика, является перенос растворяющегося вещества путем молекулярной диффузии в пограничном слое толщиной δ :

$$M/t = D \cdot F \cdot (C_{\text{нас}} - C_0) / \delta,$$

где M — масса вещества, переходящего в раствор (карьерные воды) за время t ; D — коэффициент диффузии соединений азота, переходящих в раствор (карьерные воды) за время t ; F — площадь поверхности растворения (поверхность контакта жидкой и твердой фаз); $C_{\text{нас}}$, C_0 — соответственно концентрация насыщенного раствора рассматриваемого вещества и концентрация в объеме раствора.

Главным фактором, влияющим на интенсивность процесса, является площадь поверхности контакта F жидкой (атмосферные, талые и подземные воды) и твердой фаз (горная масса).

Концентрации соединений азота в карьерных водах характеризуются значениями на несколько порядков ниже концентрации насыщенных растворов солей аммония, нитритов и нитратов, которые относятся к хорошо растворимым веществам. В результате значение разности концентраций $C_{\text{нас}} - C_0$ для каждого соединения азота может быть принято практически равным его концентрации в насыщенном растворе.

Осушение карьера путем отведения подземных вод и атмосферных осадков через сеть водопускных скважин в подземные выработки с откачкой сформированных карьерных вод на поверхность формирует в целом проточный режим обтекания твердой фазы (горная масса) жидкой фазой (карьерные воды). В этом случае поверхность контакта твердой и жидкой фаз F может быть определена по формуле:

$$F = V / \delta,$$

где V — объем карьерных вод, м³/с; δ — толщина диффузного пограничного слоя, м.

Значение толщины диффузионного пограничного слоя δ зависит от гидродинамических условий вблизи твердой фазы (горная масса), к которым относятся скорость движения жидкой фазы, размер частиц твердой фазы, температура и вязкость жидкой фазы.

В результате уравнение массоотдачи для соединений азота при их вымывании из горной массы приводится к виду:

$$M_n/t = K_n V,$$

где M_n/t — масса выноса конкретного соединения азота (в расчете на аммонийный, нитритный и нитратный азот), кг/с; K_n — коэффициент, косвенно характеризующий гидродинамические условия и свойства выносимого соедине-

Результаты отдельного расчета массы выноса поступающих соединений азота в дренажные воды от растворения ВВ в скважинах и вымывания сорбированных оксидов азота из асбестосодержащей руды

Год	Количество аммиачной селитры в израсходованных ВВ, т/год	Суммарная масса соединений азота в карьерных дренажных водах (ионы NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻), т/год	Масса поступления соединений азота от растворения в скважинах (ионы NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻), т/год	Масса поступления соединений азота от вымывания оксидов азота из асбестосодержащей руды (ионы NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻), т/год	Отношение массы соединений азота от растворения в скважинах к массе аммиачной селитры, %	Отношение массы соединений азота от вымывания оксидов азота из асбестосодержащей руды к массе аммиачной селитры, %
2006	12428	842,4	370,5	471,9	3,0	3,8
2007	10646	1015,8	359,5	656,3	3,4	6,2
2008	11113	978,0	370,5	607,5	3,3	5,5
2009	10485	908,1	339,3	568,8	3,2	5,4
2010	11333	703,5	344,6	359,0	3,0	3,2
2011	11406	787,5	322,8	464,7	2,8	4,1
2012	11775	651,9	277,2	374,7	2,4	3,2
2013	8857	720,0	412,3	307,7	4,7	3,5
2014	7685	976,2	356,1	620,1	4,6	8,1
2015	6754	688,1	194,9	493,2	2,9	7,3
2016	5193	830,1	219,9	610,2	4,2	11,7
2017	4972	879,7	151,3	728,4	3,0	14,6
Итого за период	112647	9981,4	3718,9	6262,5	3,4	6,4

ния азота, $K_n = DC_{\text{нас}}/\delta^2$; V — объем карьерных вод за рассматриваемый период, м³/с.

Составив на основе результатов производственного контроля и мониторинга в условиях горного предприятия уравнение зависимости массы выноса от объема карьерных вод и массы взрывчатых веществ для нитритного азота, а также таблицу (см. таблицу), можно моделировать поступление данного соединения в карьерные воды путем конкретных расчетов и принимать исходя из этого практические решения: необходимость или отсутствие необходимости очистки карьерных дренажных вод на перспективу; вид биологической очистки (аппаратурное оформление, преобладание в технологической схеме элементов аэробной или анаэробной очистки, требуемая производительность, интенсивность работы оборудования, использование процессов естественной нитрификации с выдержкой карьерных дренажных вод в отработанных горных выработках).

В статье [12] показано, что в условиях горных предприятий перспективным и экономически целесообразным является использование частично затопленных отработанных горных выработок в качестве биоинженерных сооружений для очистки карьерных вод от соединений азота. Эффективность очистки карьерных вод составляет в этом случае 95–97 %. Одним из факторов, определяющих возможность такого использования, является практическое отсутствие обратного оттока воды из отработанной горной выработки, в которой происходит очистка. В случае с породами, вмещающими хризотил-асбест, данное условие выполняется в том числе за счет высокой пластичности асбестосодержащих пород [13].

Внутреннее отвалообразование является достаточно распространенным способом отвалообразования на горных предприятиях, что объясняется отсутствием необходимости отчуждения земель под размещение внешних отвалов, а также снижением дальности транспортирования пустых пород. Одновременно с этим объемы внутреннего отвалообразования учитываются горными предприятиями (в случае разработки соответствующего проекта и его согласования надзорными органами) как объемы использования отходов путем рекультивации выработанного пространства, а следовательно, предприятия не вносят плату за негативное воздействие на окружающую среду при размещении этих отходов, как в случае внешнего отвалообразования.

При всех вышеуказанных преимуществах внутреннее отвалообразование приводит к поступлению в карьерный водоотлив токсичной нитритной формы азота (вымывание атмосферными осадками и подземными водами сорбированных взорванной горной массой оксидов азота), так как загрязненная горная масса не вывозится за пределы дренируемой области.

Сопоставление данных по объему внутреннего отвалообразования и загрязнения карьерных вод нитритным и нитратным азотом показывает взаимосвязь данных процессов — с увеличением массы пустых пород, размещенных во внутренних отвалах, увеличивается масса соединений азота в дренажных водах от вымывания из взорванной горной массы. Объемы внутреннего отвалообразования и загрязнение карьерных дренажных вод нитритным азотом на примере крупного горного предприятия — производителя хризотил-асбеста представлены ниже:

Год.....	2015	2016	2017
Масса пустых пород, размещенных во внутренних отвалах, тыс. т/год...	3,035	6,128	9,600
Масса соединений азота от вымывания из горной массы (нитритный и нитратный азот), т/год.....	493,2	610,2	728,4

Внешнее отвалообразование за пределами дренируемой горными выработками области может являться фактором, косвенно снижающим поступление нитритного и нитратного азота в дренажные воды горных предприятий (при сохранении некоторого объема внутреннего отвалообразования).

Эколого-экономическая оценка влияния объемов внутреннего отвалообразования и внешнего отвалообразования на величину платежей предприятия за негативное воздействие на окружающую среду может являться одним из инструментов выбора технологии отвалообразования, а также принятия решения по выбору способа и аппаратурному оформлению биологической очистки для существующих условий конкретных горных предприятий.

Масса выносимого с карьерными дренажными водами нитритного азота зависит от трех основных факторов: объема ВВ на основе аммиачной селитры, объема карьерных дренажных вод и объема внутреннего отвалообразования. Совместный учет данных факторов может позволить горным предприятиям прогнозировать загрязнение карьерных вод нитритным азотом и выбирать соответствующие методы защиты окружающей среды от него (снижение объемов внутреннего отвалообразования, расчет производительности сооружений биологической очистки, использование процессов естественной нитрификации с выдержкой карьерных дренажных вод в отработанных горных выработках). При принятии решения об использовании для очистки карьерных вод отработанных горных выработок необходимо предварительно изучить гидрогеологические условия территории и физико-механические свойства пород (в рассмотренном случае — пластичность и водопроницаемость асбестосодержащих серпентинитов), слагающих борта отработанных горных выработок.

В статье изложены результаты исследований, проведенных в рамках хозяйственной работы «Оптимизация экологических рисков при отработке нижних горизонтов карьера асбестовых руд», выполненной ООО «Экопром» по договору № 12-08/04/18 [14].

Библиографический список

1. Постановление Правительства Российской Федерации № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» от 13.09.2016 г. Интернет-ресурс http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/.
2. Постановление Правительства Российской Федерации № 758 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду при размещении твердых коммунальных отходов IV класса опасности (малоопасные) и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» от 29.06.2018 г. Интернет-ресурс http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_301466/.
3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп : справ. изд. ; под ред. В. А. Филова [и др.]. — Л. : Химия, 1989. — 592 с.
4. **Атавина, Т. М.** В гармонии с природой / Т. М. Атавина // Вода Magazine. — 2018. — № 1 (125). — С. 8–11.
5. **Евдокимова, Г.** Плавающие биоплато для очистки сточных карьерных вод от минеральных соединений азота в арктических условиях / Г. Евдокимова, Л. Иванова, Н. Мозгова, В. Мязин, Н. Фокина // Экология и промышленность России. — 2015. — 19 (9). — С. 35–41.
6. **Chlot, S.** Nitrogen effluents from mine sites in Northern Sweden. Nitrogen transformations and limiting nutrient in receiving waters / S. Chlot // Онлайн-издание: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:990076/FULLTEXT01.pdf>.
7. **Forsyth, B.** Explosives and water quality / B. Forsyth, A. Cameron, S. Miller // (Электронное издание <http://pdf.library.laurentian.ca/medb/conf/Sudbury95/GroundSurfaceWater/GSW16.PDF>).
8. Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries. (Электронное издание <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2015/T225.pdf>).
9. **Revey, G. F.** Practical methods to control explosives losses and reduce ammonia and nitrate levels in mine water / G. F. Revey // Mining Engineering. — 1996. — July. — P. 61–64.
10. **Пат. 2341767 Российская Федерация.** Способ зарядки нисходящих обводненных скважин / Бондарь А. П., Нейманн В. Р., Мицук В. И., Мицук А. И. — № 2006146755/03 ; заявл. 26.12.06 ; опубл. 20.05.11, Бюл. № 14.
11. **Пат. 2195441 Российская Федерация.** Способ получения безводной смеси для водонаполненного взрывчатого вещества / Куничан В. А., Чашилов Д. В., Жуков Ю. Н., Анисеев В. Н., Соснин В. А., Янкилевич В. М., Жуков А. Н. — № 99127653/02 ; заявл. 24.12.99 ; опубл. 27.12.02, Бюл. № 36.
12. **Студенок, Г. А.** Геоэкологическое обоснование технологии очистки дренажных вод горного предприятия от соединений азота в отработанной горной выработке / Г. А. Студенок // Известия вузов. Горный журнал. — 2018. — № 3. — С. 32–39.
13. **Вольфсон, Ф. И.** Структуры рудных полей и месторождений : уч. пособие для вузов / Ф. И. Вольфсон, П. Д. Яковлев ; 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1985. — 318 с.
14. Отчет по хозяйственной работе по договору № 12-08/04/18 «Оптимизация экологических рисков при отработке нижних горизонтов карьера асбестовых руд». ООО «Экопром», Екатеринбург, 2018 г. ■

Получено 13.02.20

© А. В. Хохлаков, Г. А. Студенок,
А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция

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

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить 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 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.

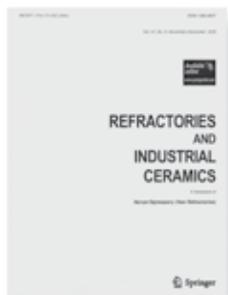
ВНИМАНИЕ!



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 553.546:666.762.2

Influence of the dispersion of quartzites on the properties of dinas refractories masses

Eminov A. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 5–7.

The article presents the results of a study of the effects of the fractional composition of quartzite on the physical and mechanical properties of a fired shard of dinas refractory masses. As a result of the study of their chemical-mineralogical, fractional compositions and physicochemical characteristics, it was found that for the development of the composition of refractory dinas masses, it is necessary to use fractions of fine grinding of quartzite. Ill. 1. Ref. 15. Tab. 3.

Keywords: refractory, dinas, quartzite, kaolin, dispersity, fire growth, shrinkage, grinding, fired, physical and mechanical properties, mineralogical, quartz, tridymite, cristobalite.

UDC 66.094.258.097

Development of a porous catalytic converter for the dehydrogenation of cumene to α -methylstyrene

Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O., Fedotov A. S., Tsodikov M. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 8–13.

A porous catalytically active membrane based on α -Al₂O₃ has been synthesized. Powdered additives of the eutectic composition of magnesium oxide and silicon carbide were introduced with the initial corundum filler to synthesize the membrane frame with high open porosity and physical and mechanical characteristics. Then, pressing was carried out at a pressure of 40 to 70 MPa, followed by sintering in the process combustion mode. Additives Re₂O₇ and WO₃ up to 4 wt. % was introduced into the initial mixture by a simple technological method to impart catalytic properties to the synthesized membrane. The scientific foundations have been developed for creating a technology for one-stage production of catalytically active ultraporous membrane converters effective for the processes of cumene dehydrogenation to α -methylstyrene. Ill. 6. Ref. 17.

Key words: dehydrogenation, cumene, α -methylstyrene, membrane, self-propagating high temperature synthesis (SHS).

UDC 666.3:546.62-31]:666.368

Stability of ceramics based on ZrO₂ doped with Y₂O₃ under hydrothermal action

Komolikhov Yu. I., Kascheev I. D., Khrustov V. R., Pudov V. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 14–17.

The article investigates the influence of hydrothermal action on the physical and mechanical properties of ceramics ZrO₂ – 3 mol. % Y₂O₃. A comparison of the properties of samples sintered at 1350 °C in an air atmosphere and at 1850 °C in a vacuum, followed by oxidative annealing at 1200 °C in an air atmosphere, is carried out. It has been shown that the characteristics of specimens sintered at 1850 °C practically do not change after hydrothermal treatment, whereas in specimens sintered at 1350 °C, there was a significant drop in strength and hardness, by about 40–50 %. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: ceramics based on zirconium dioxide doped with yttrium oxide, hydrothermal action.

UDC 666.3:546.831.4

Influence of nanosized particles of zirconium and aluminum oxides on the properties of materials based on the Si–B₄C–ZrB₂ composition

Nikolaev A. N., Ban'kovskaya I. B., Perevislov S. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 18–22.

The effect of nanosized particles of ZrO₂ and Al₂O₃ on physicomechanical properties (elastic modulus, flexural strength, microhardness), phase composition, and also the microstructure of materials based on Si–B₄C–ZrB₂ is studied. After heat treatment in air in an electric furnace, a borosilicate glass-forming melt was obtained by a reaction method, which had an encapsulating effect on the starting components. As a result, gradient glass-ceramic materials were obtained in which the surface glass-ceramic layer protects the underlying layers from oxidation. This approach can be used to obtain protective coatings for carbon materials. It is shown that the introduced additives improve the mechanical properties of the composites. Ill. 2. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: silicon, boron carbide, zirconium boride, alumina, zirconia, glass-forming melt, heat-resistant coatings and materials, modulus of elasticity, flexural strength, microhardness.

UDC 666.762.85:66.02:62-9

Investigation of gas-phase processes for the preparation of fiber-reinforced organomorph ceramic composites with a SiC-matrix

Bogachev E. A., Kulik V. I., Kulik A. V., Nilov A. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 23–30.

The isothermal process of gas-phase chemical deposition for the compaction of organomorph carbon-fiber preforms with a SiC-matrix obtained by carbonization of compressed fibers of oxidized polyacrylonitrile has been investigated. Their feature is high (up to 70 %) and uniform pore size (reduced pore diameter from several micrometers to several tens of micrometers) porosity. The problem of optimizing the technological parameters of the process of obtaining ceramic-matrix composites (CMC) was solved by a combination of experimental research and numerical modeling. Experimental samples of CMC were obtained using a non-halogen precursor of methylsilane CH₃SiH₃, and their residual porosity was determined. For the numerical study of the gas-phase process of compaction of preforms, a 1D model was used. The simulation results were compared with experimental observations. Ill. 6. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: ceramic-matrix composites, silicon carbide matrix, carbon fibers, isothermal gas-phase chemical deposition, organomorph carbon-fiber frameworks, methylsilane precursor.

UDC 666.3-13:661.657.5

Comparative indicators of abrasive powders of cubic boron nitride of different grades

Volov V. N., Garshin A. P. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 31–40.

Comparative data on the synthesis of cubic boron nitride (CBN) of the Elbor grade in the Mg–B–N system

using different catalysts on presses with a force of 25 MN (DO044) for the period 1997–2009 are presented. A description of the technical characteristics of CBN of different brands of Elbor in comparison with CBN powders of ABN (DeBeers) and CBN800 (China) grades is presented. Ill. 12. Ref. 12. Tab. 4.

Key words: cubic boron nitride (CBN), reaction mixture, impurities in CBN.

UDC 666.998-127:[622.367.8+661.683.3

Thermal insulation materials based on expanded vermiculite and foamed liquid glass

Tikhomirova I. N., Makarov A. V., Zin Min Khtet // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 41–45.

This article examines the properties of thermal insulation materials made on the basis of expanded vermiculite and a liquid-glass binder obtained by foaming with a gas-forming agent (foaming agent) and volume-cured by chemical reaction with sodium fluorosilicate. The relations between the amount of binder and filler are determined, which make it possible to form products by injection molding and obtain materials with different strength, thermal conductivity and density. Ill. 8. Ref. 4. Tab. 1.

Key words: thermal insulation materials, sodium liquid glass, silicate module, foaming coefficient, foaming agent, hardener, expanded vermiculite.

UDC 669.056.9

Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications

Sinityn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Vanyushin V. O., Shvetsov A. A., Bardin N. G. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 46–52.

Slip coatings of ZrB₂–MoSi₂–SiC system on CCCM of the next compositions, wt. %: 55 ZrB₂ + 25 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25), 50 ZrB₂ + 30 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM30) and 45 ZrB₂ + 35 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM35) are discussed in the article. The modes of the coatings' heat treatment were worked out and the optimal method for producing heat-resistant coatings was selected.

It was found that the coating of composition 1 satisfies the heat resistance assessment tests conditions on the Multiplas 2500-m plasmatron, presumably working due to the formation of a highly viscous ZrSiO₄ film. Ill. 9. Ref. 20. Tab. 4.

Key words: slip coatings, carbon-carbon composite material (CCCM), heat resistance.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

Computational engineering of surface layer ground Al₂O₃–TiC ceramic. Thermal analysis

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 53–58.

The regularities of the thermal and stress state of the surface layer of ground Al₂O₃–TiC ceramic under influence of heat flow are established. It is revealed that the role of the thermal factor in the fracture mechanism of this layer is manifested in the formation of unfavorable microstructural stress concentrators. Ill. 3. Ref. 23.

Key words: computational engineering, Al₂O₃–TiC ceramic, heat flow, surface layer, thermal and stress state, stress intensity, stress concentrator, operational defect, degradation.

UDC 533.6:628.5

Computer modeling of ventilation when performing electric welding

Shaptala V. V., Logachev K. I., Severin N. N., Khukalenko E. E., Gusev Yu. M. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 59–65.

The design of an integrated ventilation system, which combines local exhaust ventilation of welders' workplaces and general ventilation of premises, is considered. The fields of air mobility, its temperature and concentration of harmful impurities are calculated using the method of computer modeling. A comparative analysis of the main types of stationary devices for local exhaust ventilation of electric welding workstations (exhaust hoods, welding panels, as well as blowers) is performed. The conditions for the effective use of lift-and-turn suction pumps have been determined. The factors influencing the efficiency of their work have been identified, and combinations of influencing factors have been established that ensure the maximum permissible concentration of harmful emissions in the working areas of welders. The conditions under which the general exchange effect of local suction is sufficient to maintain the concentration in the room at the level of maximum permissible concentrations (MPC) have been determined. The results obtained can be used to develop engineering methods for calculating and optimizing ventilation devices and systems, as well as to analyze structural and design solutions for the ventilation device of electric welding industries. Ill. 7. Ref. 22.

Key words: electric arc welding, local exhaust ventilation, general ventilation.

UDC 628.3

The choice of a method for protecting the environment from pollution when mining asbestos-containing ore

Khokhryakov A. V., Studenok G. A., Studenok A. G., Olkhovskiy A. M. // *New Refractories*. — 2020. — No 8. — P. 66–71.

The article analyzes the mechanism of contamination of quarry waters during drilling and blasting preparation of asbestos-containing raw materials under the influence of man-made and natural factors, which can serve as a basis for making specific technological decisions that reduce the negative impact on the environment during the development of chrysotile-asbestos deposits. The dependence of the intake of nitrogen compounds in quarry waters on the consumption of explosives and the volume of formation of quarry waters is presented. The article shows the possibility of using the purification of quarry water in the spent open mine workings, the sides of which are composed of plastic asbestos-containing rocks. The relationship between the volumes of internal dumping and contamination of open pit drainage waters is analyzed. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: asbestos-containing ore, serpentinites, quarry water treatment.