

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

ISSN 1683-4518

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

26-я Международная
промышленная выставка

Металл Экспо'2020

Организатор:
**МЕТАЛЛ
ЭКСПО**

При поддержке:

МИНПРОМТОРГ
РОССИИ



Генеральный
информационный партнер:



Металлоснабжение и сбыт



**10-13
НОЯБРЯ**

Москва, ВДНХ
пав. 55, 57



Оргкомитет выставки:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

www.metal-expo.ru

10

ОКТАБРЬ 2020

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
БОРЗОВ Д. Н.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОВ В. Н.	EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
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. Гаврик, Е. В. Костицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misys.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 30.10.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Кочергина Л. Р., Шевченко С. В., Сарычев Б. А. Применение метода шоткретирования для восстановления рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конвертерного цеха ПАО ММК.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Трунов С. В., Конеv М. В., Сарычев И. С., Чмырев И. Н. К выбору теплоизолирующей смеси для непрерывной разливки.....6

Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Бердикулова Ф. А., Шалабаев Н. Т., Сатбаев А. Б. Изготовление химически стойкой огнеупорной бетонной смеси из отходов металлургических производств и их физико-химические свойства.....9

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Угольников А. В., Макаров Н. В. Гидровихревая классификация композиционных микрочастиц.....13

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Дякин П. В. Об эффективности добавок огнеупорных глин в технологии керамобетонов (Обзорная статья)....18

Хмелёв А. В. Плазменно-искровое спекание оксидно-безоксидных компонентов с добавкой твердого раствора TiC–ZrC и разных смесей порошков металлов.....27

Иванов Д. А. Изучение термостойкости керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений.....39

Каченюк М. Н., Кульметьева В. Б., Сметкин А. А. Влияние наноразмерного карбида титана на синтез, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана.....46

Елизарова Ю. А., Захаров А. И. Высокотемпературные защитные покрытия функционального назначения....52

Уразаева Э. М., Руми М. Х., Ирмагова Ш. К., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А. Структурно-фазовые характеристики легковесных огнеупоров на основе каолиновых и сухарных глин.....61

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Компьютерная инженерия поверхностного слоя шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики. Системный анализ....65

Abstracts.....72

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Kochergina L. R., Shevchenko S. V., Sarychev B. A. Application of the shotcreting method to restore the working layer of the lining of steel-pouring ladles of the oxygen-converter shop of PJSC MMK.....3

RAW MATERIALS

Trunov S. V., Konev M. V., Sarychev I. S., Chmyrev I. N. To the selection of a heat-insulating mixture for continuous casting.....6

Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Berdikulova F. A., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. Production of chemically resistant refractory concrete mix from metallurgical waste and their physical and chemical properties.....9

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Ugolnikov A. V., Makarov N. V. Hydro-vortex classification of composite microparticles.....13

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Dyakin P. V. On the effectiveness of the addition of refractory clays in ceramic concrete technology (Review article)....18

Hmelov A. V. Plasma-spark sintering of oxide-non-oxide components with the addition of a TiC–ZrC solid solution and various mixtures of metal powders.....27

Ivanov D. A. Investigation of the thermal shock resistance of ceramic materials by the sensitivity of their structure to the stress concentrator.....39

Kachenyuk M. N., Kulmetyeva V. B., Smetkin A. A. Influence of nanosized titanium carbide on the synthesis, structure and properties of a composite material based on titanium carbo-silicide.....46

Elizarova Yu. A., Zakharov A. I. High-temperature protective coatings of the functional purpose.....52

Urazaeva E. M., Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Faiziev Sh. A., Mansurova E. P., Zufarov M. A. Structural and phase characteristics of lightweight refractories based on kaolin and cracker clays.....61

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. Computational engineering of surface layer ground Al_2O_3 –TiC ceramic. Systematic analysis.....65

Abstracts.....72

Л. Р. Кочергина (✉), С. В. Шевченко, Б. А. Сарычев

ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»,
г. Магнитогорск, Россия

УДК 66.044.28:[621.746.329:66.043.1

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ШОТКРЕТИРОВАНИЯ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОГО ЦЕХА ПАО ММК

Описан метод шоткретирования сталеразливочных ковшей в условиях кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) ПАО ММК. Испытания проведены в период 2018–2020 гг. Результаты проведенной работы: выявление параметров эксплуатации, влияющих на износ рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей, находящейся под шоткрет-слоем; перспективность направления работы по поддержанию футеровки методом шоткретирования для уменьшения износа рабочего слоя футеровки и, как следствие, повышение стойкости сталеразливочных ковшей ККЦ ПАО ММК.

Ключевые слова: сталеразливочный ковш, рабочий слой футеровки, стойкость футеровки, метод шоткретирования, шоткрет-слой.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей является актуальной в перечне наиболее значимых. В настоящее время технологии по уходу и восстановлению рабочей поверхности футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ПАО ММК не применяются. Футеровку сталеразливочных ковшей выполняют из периклазоуглеродистых термообработанных изделий без применения кладочных растворов, т. е. насухо. В процессе эксплуатации зоны футеровки сталеразливочных ковшей подвергаются износу. Чаще всего износ футеровки стен происходит из-за термических и коррозионных процессов. Принцип износа футеровки сталеразливочных ковшей заложен в технологии их эксплуатации: периоды пребывания металла в сталеразливочном ковше чередуются с периодами простоя ковша без металла, что является причиной значительной знакопеременной термической нагрузки. Кроме того, качество огнеупорного материала, из которого изготовлено изделие, влияет на характер износа футеровки. Углеродсодержащий огнеупор практически не смачивается шлаком и металлом. Однако в процессе

предварительного разогрева футеровки перед эксплуатацией, а также в периоды межплавочных простоев происходит окисление углерода, и поверхностная структура огнеупора приобретает повышенную пористость — возрастают количество и размер пор, в которые активно проникает шлак, подвергая огнеупор коррозионному износу. Наиболее остро проблема износа футеровки сталеразливочных ковшей проявляется в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) ММК. Напряженная производственная программа, высокие требования к качеству стали создают жесткие условия эксплуатации сталеразливочных ковшей. Кроме того, технология ковшевой доводки стали, когда из конвертера выпускается полупродукт, переносит всю тяжесть технологического процесса в ковш, увеличивая таким образом нагрузку на футеровку и снижая ее стойкость. Замедлить процесс окисления углерода в структуре огнеупора можно, используя технологию нанесения на футеровку защитного слоя. В данном случае применение технологии шоткретирования может рассматриваться как один из вариантов.

Проведение испытаний технологии шоткретирования футеровки сталеразливочных ковшей было направлено на оценку соответствия бетонного материала предлагаемого типа по адгезии, термостойкости, шлако- и металлоустойчивости, а также эффективности применения шоткретирования для снижения скорости износа огнеупоров и повышения стойкости футеровки. Принцип нанесения защитного слоя должен был удовлетворять нескольким требованиям:



Л. Р. Кочергина
E-mail: kochergina.lr@mmk.ru

- снижение трудоемкости — незначительная доля ручного труда при приготовлении рабочей смеси и ее нанесении;

- повышение оперативности — подготовка футеровки для шоткретирования, собственно шоткретирование, длительность сушки и разогрева;

- повышение технологичности — адгезия материала при нанесении на рабочую поверхность, смывание (скалывание) шоткрет-слоя в процессе эксплуатации.

Для проведения испытаний был выбран материал из низкоцементного огнеупорного бетона на основе табулярного глинозема и специальных добавок, в том числе алюмомagneзистой шпинели. Кроме того, в процессе приготовления рабочего раствора шоткрет-бетона в его состав дополнительно вводили высокомолекулярный связующий компонент для улучшения прочностных и адгезионных характеристик защитного слоя. Испытания проводили на сталеразливочных ковшах с разной степенью износа футеровки.

Принципиальная особенность технологии шоткретирования — применение ее только при выполнении футеровки на холодном ремонте или восстановлении на горячем. В отличие от полусухого или факельного торкретирования нанесение шоткрет-слоя может производиться только на холодную рабочую поверхность. Для приготовления бетонной смеси использовали специальное оборудование компании Seven Refractories (рис. 1). Бетоносмеситель REED 2200 предназначен для приготовления готовой смеси путем смешивания сухого материала с водой и подачи ее в бетононасос SCWING SP 500. Мощность бетоносмесителя позволяет транспортировать бетонную смесь



Рис. 1. Процесс нанесения шоткрет-слоя на поверхность сталеразливочного ковша

на большие расстояния и высоту. Водозатворение сухого шоткрет-бетона производилось в смесителе. При подаче насосом в распылительную фурму происходило дополнительное смешивание готового шоткрет-бетона и жидкого отвердителя.

Для улучшения адгезионных свойств шоткрет-бетона с поверхности футеровки ковша был удален рабочий слой, пропитанный шлаком. Нанесение шоткрет-слоя проводили с небольшими перерывами (не более 10 мин), необходимыми для проведения организационных мероприятий. Шоткрет-бетон наносили слоями до образования на поверхности кладки ровного сплошного бетонного покрытия, через которое кирпичная кладка почти не просматривалась. Отскок массы не превышал 10 % и в среднем составил 5 % (см. рис. 1). Оценочным показателем достаточности шоткретирования служило сползание массы с наносимого участка. Сползание происходило при длительном нанесении массы на локальный участок и образовании слоя большой толщины (> 60 мм). Оптимальной была признана толщина слоя от 30 до 50 мм.

Увеличение длительности ремонтного простоя сталеразливочного ковша вследствие увеличения числа ремонтных операций (удаление отработавшей и выполнение новой футеровки шлакового пояса и дна, нанесение шоткрет-слоя на рабочую поверхность) в дальнейшем было компенсировано увеличением длительности кампании и повышением стойкости. Наличие на рабочей поверхности футеровки бетонного слоя не потребовало дополнительного времени на сушку и разогрев. Процесса трещинообразования, а также отслоения и осыпания шоткрет-слоя во время сушки и разогрева не отмечено. При эксплуатации сталеразливочных ковшей с нанесенным шоткрет-слоем получен положительный результат. Наилучший эффект получен при применении шоткрет-бетона на уровне контакта футеровка – металл. На уровне футеровка – шлак нанесенного защитного слоя после эксплуатации обнаружено не было (рис. 2). При визуальной оценке состояния шоткрет-слоя на рабочем слое футеровки сталеразливочных ковшей отмечена его монолитная структура без сколов и трещин. Остаточная толщина шоткрет-слоя составила до 15 мм. Отмечена достаточно высокая адгезия защитного бетонного слоя. Поверхность рабочего слоя футеровки под бетонным покрытием была обезуглерожена не более чем на 5 мм и имела плотную структуру (рис. 3).

В условиях ККЦ ММК технология эксплуатации серийно применяемых изделий в сталеразливочных ковшах предусматривает выполнение одного горячего ремонта, во время которого производится замена рабочего слоя футеровки шлакового пояса и дна. Высокая скорость износа рабочего слоя футеровки шлакового пояса

— от 2,3 до 3,3 мм/плавку, дна — от 4,1 до 5,1 мм/плавку — выступает в роли ограничителя длительности эксплуатации. В свою очередь, степень износа рабочего слоя футеровки стен не позволяет производить второй ремонт. Согласно проведенным испытаниям технологии шоткретирования рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ ММК получена возможность снизить скорость износа футеровки стен и произвести второй горячий ремонт. За счет этого достигнуто увеличение стойкости более чем на 30 % — от 85 плавов (за 5 мес 2018 г.) до 124 плавов (среднее значение по испытаниям). Анализ технологической эффективности использования шоткретирования выявил снижение скорости износа футеровки сталеразливочных ковшей. Так, до первого горячего ремонта скорость износа футеровки составила 1,24 мм/плавку. После первого шоткретирования, проведенного на первом горячем ремонте, отмечено снижение скорости износа до 1 мм/плавку, после второго шоткретирования — до 0,8 мм/плавку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение технологии шоткретирования является одним из перспективных направлений повышения стойкости футеровки тепловых агрегатов независимо от качества материала поверхности. Для каждого типа футеровки можно подобрать шоткрет-покрытие, наиболее удовлетворяющее требованиям технологии эксплуатации конкретного теплового агрегата. Технология нанесения шоткрет-бетона предусматривает наличие специального оборудо-

вания. Наносимый материал характеризуется высокими адгезионными свойствами. Технология применения предусматривает выведение агрегата из эксплуатации, полное охлаждение футеровки, зачистку футеровки от поверхностного слоя, пропитанного продуктами технологического процесса. Однако все эти дополнительные операции компенсируются последующим увеличением длительности эксплуатации тепловых агрегатов и повышением стойкости футеровки. ■

Получено 30.08.20
© Л. Р. Кочергина, С. В. Шевченко,
Б. А. Сарычев, 2020 г.

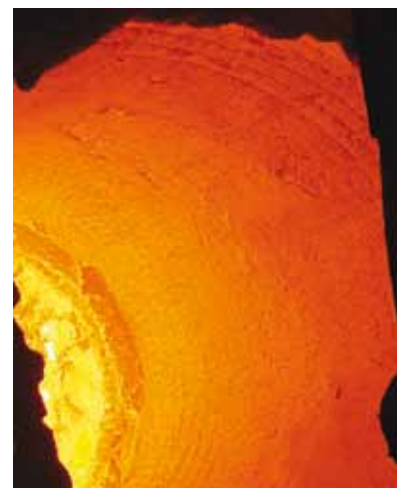


Рис. 2. Визуальная оценка состояния шоткрет-слоя в процессе эксплуатации



Рис. 3. Футеровка сталеразливочного ковша с нанесенным шоткрет-слоем после эксплуатации (124 плавки)

С. В. Трунов¹, М. В. Конев², К. Т. Н. И. С. Сарычев² (✉), К. Т. Н. И. Н. Чмырев³

¹ ООО «ОсколПромСнаб», г. Воронеж, Россия

² ЗАО «Липецкметаллургпроект», г. Липецк, Россия

³ ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет», г. Липецк, Россия

УДК 669.18.046

К ВЫБОРУ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ*

Рассмотрены теплоизолирующие смеси, разработанные на основе местного сырья. Определены их характеристики с помощью установок российского производства и применение их на отечественных металлургических предприятиях.

Ключевые слова: теплоизолирующие смеси (ТИС), непрерывная разливка стали, микрокремнезем, диатомит, промежуточный ковш, сталеразливочный ковш.

Технологическим регламентом непрерывной разливки стали строго установлен температурный интервал металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах — не выше 20 °С [1].

Широко известно, что для стабилизации температуры жидкого металла, находящегося в сталеразливочных ковшах, применяют теплоизолирующие смеси (ТИС) на основе зол уноса ТЭЦ П-4-Л (насыпная плотность 1000 кг/м³) [2]; зол уноса ТЭЦ и рисовой лузги (насыпная плотность 500–1000 кг/м³) [3]; минеральной составляющей (металлургические шлаки и бой огнеупорных материалов) и углеродсодержащего материала ТИС-2А (насыпная плотность 700 кг/м³) [4]; диатомита и микрокремнезема [5]; золы рисовой лузги Glutin RS6 (RS10) (насыпная плотность 250 кг/м³) [2].

Многие производители ТИС для регулирования стоимости производимых смесей используют пылевые выбросы, оседающие на фильтрах, такие как микрокремнезем, золы уноса ТЭЦ. Микрокремнезем — это продукт выбросов при производстве ферросилиция, он представляет собой пустотелые шарики диаметром 0,1÷0,2 мкм, его

можно отнести к наноматериалам. Микрокремнезем имеет насыпную плотность 170–180 кг/м³, он не только снижает стоимость ТИС, но и повышает их технологические свойства.

В сертификатах на ТИС указывают химический состав и насыпную плотность, но действительную эффективность ТИС определяют такие показатели, как коэффициент теплопроводности при высоких температурах, температуры спекания и плавления.

Для оценки эффективности различных видов ТИС были изготовлены теплоизолирующие смеси разного состава (табл. 1).

Коэффициент теплопроводности определяли по методике [6, 7] на опытной лабораторной установке ЗАО «Липецкметаллургпроект». Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

Температуры спекания и плавления определяли в муфельной лабораторной печи. Образцы смесей дискретно нагревали в корундовом тигле до 1350, 1450, 1500, 1550, 1600, 1650 и 1700 °С с выдержкой 30 мин с последующим охлаждением. Насыпную плотность смесей определяли по ГОСТ 32558–2013. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Смеси SILTIS склонны к спеканию в интервале 1350÷1450 °С, и эта склонность резко возрастает с уменьшением размера частиц компонентов смеси, так как микрокремнезем имеет размер частиц 0,1–0,2 нм, которые при перемешивании в бетоносмесителе могут дополнительно измельчаться до 0,05–0,1 нм.

Данные смеси прошли испытания на нескольких металлургических предприятиях России. Критериями оценки эффективности применения указанных ТИС служили: средняя

* По материалам доклада на международной научно-практической онлайн-конференции «Современные тенденции в области применения наноматериалов при производстве огнеупорных материалов» (17.06.2020 г.).



И. С. Сарычев
E-mail: sari4evis@mail.ru

Таблица 1. Химический состав ТИС

Материал	Химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	C
Диатомит фракции 3–4 мм	86,0	6,10	0,30	2,80	1,30	0,20	0,80	–
Микрокремнезем МК 85, диатомит (30 %)*	87,0	0,50	2,00	2,50	0,10	0,10	1,33	0,8
Микрокремнезем МК 85, фракцией 1–2 мм (гранулированный)*	92,0	0,40	0,28	1,20	2,95	1,23	1,30	0,8
Зола рисовой лузги (ЗРЛ)	86,5	1,30	3,36	0,64	1,57	2,09	1,93	11,0
Смесь ЗРЛ и МК 85 (1)	86,0	1,01	1,91	1,10	1,12	1,57	1,72	8,0
Смесь ЗРЛ и МК 85 (2)	86,0	0,88	1,80	1,57	0,80	1,50	1,61	5,9

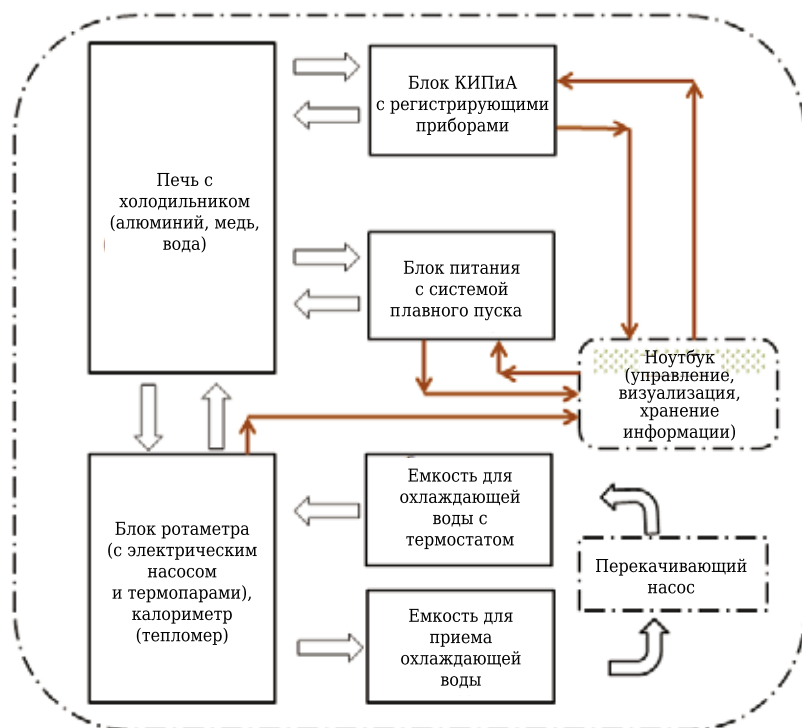
* ТИС: SILTIS NS-SL, SILTIS MS-SL — производства ООО «Монолит».

скорость снижения температуры в ковше; расход смеси в кг/т металла; себестоимость смеси.

После обработки плавов на установке доводки металла (УДМ) или установке печь-ковш

(УПК) производили стандартное измерение температуры металла в сталеразливочном ковше (Т1), во время разливки плавов в промежуточном ковше в начале разливки (Т2) и дополнительно за 3–5 мин до закрытия шиберного затвора (Т3). При этом в промежуточном ковше для рафинирования использовали ШОС и при испытаниях первых двух смесей (диатомит, МК 85 порошок) использовали серийные ТИС. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Влияние испытуемых ТИС на изменение химического состава стали не выявлено.

Для реализации технологии производства порошковых смесей ТИС на основе золы рисовой лузги и микрокремнезема ООО «Оскол-ПромСнаб» спроектировало, смонтировало и ввело в эксплуатацию производственную линию на промышленной площадке (с. Хлевное Липецкой обл.). В состав линии входят кран укосины для подачи сырья в питатели, шнековый и вибрационный питатели, ленточный транспортер для подачи сырья в барабанную печь-смеситель, барабанная



Лабораторная установка для определения эффективной теплопроводности огнеупорных гранулированных материалов (при стационарном одномерном температурном поле в порошкообразных образцах и при температуре на горячей стороне до 1400 °С)

Таблица 2. Характеристики ТИС по результатам исследований

Показатели	Наименование материала					
	диатомит фракции 3–4 мм	микрокремнезем МК 85 и диатомит (порошки)*	микрокремнезем МК 85 (гранулы 1÷2 мм)*	зола рисовой лузги	смесь ЗРЛ и МК 85 (1)	смесь ЗРЛ и МК 85 (2)
Температура спекания, °С	1550	1350	1450	1600	1550	1500
Температура плавления, °С	1650	1500	1550	1700	1650	1600
Коэффициент теплопроводности при 1200 °С, Вт/(м·°С)	0,160	0,180	0,175	0,045	0,063	0,087
Насыпная плотность, кг/м³	450	240	225	145	185	215

* ТИС: SILTIS NS-SL, SILTIS MS-SL — производства ООО «Монолит».

Таблица 3. Результаты испытаний ТИС в промежуточном ковше

Параметры испытаний	Наименование материала					
	диатомит фракции 3–4 мм	микрокремнезем МК 85 и диатомит (порошки)*	микрокремнезем МК 85 (гранулы 1÷2 мм)*	зола рисовой лузги	смесь ЗРЛ и МК 85 (1)	смесь ЗРЛ и МК 85 (2)
Снижение температуры металла на участке УДМ–УНРС (Т1–Т2), °С (скорость снижения, °С/мин)	22 (0,74)	24 (0,84)	23 (0,79)	18 (0,62)	19 (0,65)	20 (0,68)
Снижение температуры металла в промежуточном ковше (Т2–Т3), °С (скорость снижения, °С/мин)	10 (0,21)	12 (0,22)	10 (0,21)	10 (0,15)	7 (0,17)	9 (0,18)
Суммарное снижение температуры металла (Т1–Т3), °С (скорость снижения, °С/мин)	38 (0,42)	39 (0,43)	37 (0,41)	37 (0,36)	35 (0,39)	36 (0,40)
Расход ТИС, кг/т:						
в сталеразливочном ковше	1,25	1,73	1,85	1	1,15	1,2
в промежуточном ковше			0,8	0,35	0,4	0,5
Относительная себестоимость ТИС, %	40	35	45	100	75	50

*ТИС: SILTIS NS-SL, SILTIS MS-SL — производства ООО «Монолит».

печь (перемешивание компонентов и удаление избыточной влаги), барабанный холодильник, ленточный транспортер для подачи в бункер полуавтомата фасовки, вибрационный полуавтомат фасовки, автомат — запайщик полиэтиленовых пакетов. Данная линия позволяет получать ТИС влажностью 0,5÷0,7 % при исходной влажности компонентов до 5 % с насыпной плотностью ТИС 180–230 кг/м³, что недостижимо при

применении бетономешалок (насыпная плотность достигает 380–450 кг/м³).

ТИС на основе золы рисовой лузги и микрокремнезема (ООО «ОсколПромСнаб») конкурентоспособны с импортными ТИС Glutin RS6 и Glutin RS10 (насыпная плотность 250 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(К·м) [2]), стоимость которых в разы превышает стоимость отечественных ТИС.

Библиографический список

1. **Тахаутдинов, Р. С.** Производство стали в кислородно-конвертерном цехе Магнитогорского металлургического комбината / Р. С. Тахаутдинов. — Магнитогорск : Магнитогорский дом печати, 2001. — 146 с.
2. **Шабловский, В. А.** Основные критерии выбора шлакообразующих и утепляющих смесей для проковша МНЛЗ / В. А. Шабловский, Н. Ф. Анищенко, В. Н. Паршин [и др.] // Сб. трудов 14 международного конгресса сталеплавателей. — Москва–Электросталь, 2016. — С. 525–529.
3. **Пат. 2308350 Российская Федерация.** Теплоизолирующая смесь для защиты и теплоизоляции металла в промежуточных ковшах и сталеразливочных ковшах при непрерывной разливке стали / Куклев А. В., Топтыгин А. М., Обьедков А. П., Соколова С. А., Полозов Е. Г.; патентообладатель ООО «Корад». — № 200514094/02; заявл. 28.12.2005; опубл. 20.10.2007, Бюл. № 29.
4. **Кривенко, А. П.** Опыт применения универсальных теплоизолирующих смесей для промежуточного ков-

ша / А. П. Кривенко, А. Н. Легченков, Ю. В. Климов // Сталь. — 2007. — № 11. — С. 13–16.

5. **Пат. 2661981 Российская Федерация.** Состав для теплоизоляции расплава металла и способ изготовления состава / Лебедев И. В., Никифорова М. П.; патентообладатель Н. П. Никифорова. — № 2017118716; заявл. 30.05.2017; опубл. 20.07.2018, Бюл. № 21.

6. **ГОСТ 7076–99.** Приложение А «Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме». — М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2000.

7. **ГОСТ 12170–85.** Огнеупоры. Стационарный метод измерения теплопроводности изделия огнеупорные. Методы испытаний. Часть 1: сборник. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. ■

Получено 07.07.2020

© С. В. Трунов, М. В. Конев, И. С. Сарычев, И. Н. Чмырев, 2020 г.

Д. т. н. **Б. Н. Сатбаев**, д. т. н. **А. И. Кокетаев**, **Э. О. Аймбетова** (✉),
Ф. А. Бердикулова, **Н. Т. Шалабаев**, **А. Б. Сатбаев**

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

УДК 666.76:666.1.032.853:666.792.22

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ ОГНЕУПОРНОЙ БЕТОННОЙ СМЕСИ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Приведены результаты исследований по получению нового состава химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси. Основой полученной массы является отход производства, представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиокси ниобия — измельченный и очищенный плав-
ленный оксид алюминия — электрокорунд, шлак производства ферросилиция, шлак производства феррохрома, огнеупорный алюмосиликатный мертель и огнеупорная глина. Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость определяют сферу ее применения — изготовление химически стойких, огнеупорных бетонов.

Ключевые слова: *шлак электротермического восстановления пятиокси ниобия, электрокорунд, шлак производства ферросилиция, шлак производства феррохрома, мертель огнеупорный алюмосиликатный, огнеупорная глина.*

Неформованные огнеупоры (бетоны, торкрет-массы и т. п.) спекаются в ходе технологического процесса изготовления и ввода в эксплуатацию футеровки. Это преимущество по сравнению с формованными изделиями позволяет экономить энергоресурсы в металлургическом производстве. Однако предприятиям химической отрасли зачастую требуется защита агрегатов не только от высоких температур, но и от воздействия кислот. В целом это определяет спрос на коррозионно-стойкие высокотемпературные материалы. Одним из важных факторов,

определяющих газо- и водонепроницаемость, шлакоустойчивость огнеупоров и кислотоупоров, является их пористость. Изучению пористости посвящено значительное количество исследований в различных областях науки и промышленного производства [1–3].

Цель данного исследования — получение химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси, содержащей 75 % наполнителей, являющихся техногенными отходами металлургической промышленности. Следовательно, дополнительно решается проблема утилизации указанных отходов.

Массовая доля и химический состав компонентов химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси

Компонент	Массовая доля, %	Химический состав, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiC	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
Шлак производства ферросилиция	25	40–45	20–25	3–5	3–5	3–5	–	–	–
Шлак, полученный в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры внепечным алюминотермическим восстановлением пентаоксида ниобия — электрокорунд	25	2,55	≥91	–	–	0,3	0,14	0,02	1,0
Шлак производства феррохрома	25	28–30	12–15	–	1,2–1,8	0,4–0,8	42–51	3–5	–
Глина огнеупорная	10	49	33	–	0,4	1,2	0,3	–	–
Мертели огнеупорные алюмосиликатные	15	10–12	77–85	–	2	0,9–1,6	–	–	–

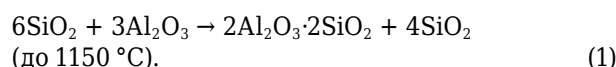


Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

Высокая химическая стойкость и огнеупорность бетонной смеси обеспечивается большим содержанием тугоплавкого оксида алюминия. Массовая доля и химический состав компонентов изучаемой химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси представлены в таблице.

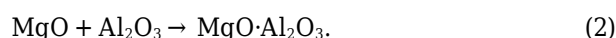
Предлагаемый оптимальный фракционный состав обеспечивает полное протекание процесса спекания и оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, обеспечивая тем самым получение химически стойкого, плотного и прочного материала. Увеличение размеров гранул более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и, соответственно, его разрушению в агрессивных средах.

При термообработке возможны следующие физико-химические превращения в структуре массы: кремнезем, содержащийся в шлаках производства феррохрома и ферросилиция, реагирует с Al_2O_3 , который присутствует в огнеупорной глине и мертеле, образуя муллит и свободный кремнезем в виде кристобалита по реакции



Муллит вплоть до предельно высокой температуры (1810 °C) присутствует в системе в виде твердой фазы, далее, при еще более высоких температурах, является связкой для более огнеупорной твердой фазы α -корунда ($\alpha-Al_2O_3$), составляющего основу шлака, полученного в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры.

Коррозионная стойкость корундовых бетонов повышается с ростом содержания оксида магния, вне зависимости от его фазовой формы. В разработанном новом составе бетона оксид магния, являющийся основой шлака производства феррохрома, при более высоких температурах образует с Al_2O_3 , присутствующим во всех наполнителях, высокоогнеупорную кристаллическую фазу в виде мелкопористой структуры магнезиально-глиноземистой шпинели, способствуя повышению термостойкости всей системы:



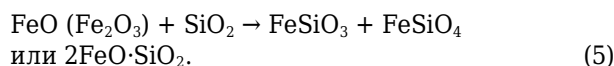
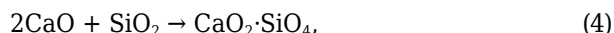
Присутствие шпинели повышает стойкость к коррозионному воздействию и сопротивление растрескиванию бетона.

Значительное количество SiO_2 (40–45 %) в шлаке производства ферросилиция и MgO (42–51 %) также будет способствовать термостойкости получаемого материала ввиду низких констант объемного коэффициента термического расширения ($0,8 \cdot 10^{-7}$ – $1,15 \cdot 10^{-7}$ и $0,1 \cdot 10^{-7}$ – $1,35 \cdot 10^{-7}$ соответственно) [4].

Карбид кремния, присутствующий в шлаке производства ферросилиция в количестве 3–5 % (считается, что около 2000 °C стабильны различные модификации SiC), может придавать системе дополнительную твердость, повышая износостойкость огнеупорного изделия.

Благодаря наличию в шлаках примесей плавней (CaO , FeO (Fe_2O_3), MgO) до 1600–1700 °C в системе могут присутствовать жидкие фазы, которые будут способствовать спеканию и омо-

ноличиванию частиц сырьевой смеси. Плавни, взаимодействуя с кремнеземом, являющимся одним из основных компонентов шлака ферросилиция и феррохрома, способствуют формированию структуры огнеупора:



Образующиеся высокоплотные и высокопрочные силикатные соединения приводят к цементации и уплотнению системы, формируя более прочный алюмосиликатный конгломерат с повышенной прочностью, огнеупорность которого составляет выше 2000 °C. Кроме того, примеси-плавни наряду с огнеупорной глиной придают системе определенную термопластичность, которая снимает напряжения в процессе эксплуатации футеровки при перепадах температур.

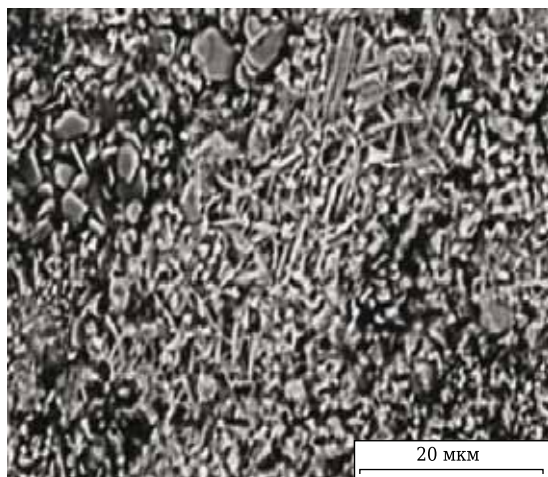
При изготовлении смеси массу увлажняли водой до влажности 10–12 % и добавляли жидкое стекло (с модулем 2,7) 1–3 %. При укладке смесь трамбовали после сушки и термообработки. В процессе эксплуатации при высоких температурах масса приобретает следующие физико-химические свойства:

Химическая стойкость, %:	
в H_2SO_4 (конц.).....	99
в HCl (35 %).....	97
в $NaOH$ (20 %).....	98
Термостойкость, теплосмены (25–1300 °C)....	22–23
Водопоглощение, %.....	5–6
Огнеупорность, °C.....	2040
Усадка, %.....	0,2
Плотность, г/см ³	3,2
Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	190
при изгибе.....	40

Проведены исследования по установлению водонепроницаемости массы по требованиям ГОСТа [5]. В соответствии с требованиями ГОСТа [6] изготовлены образцы в виде балочек размерами 100×100×65 мм, которые формовали пластическим способом. Высушенные образцы обжигали при 1250 °C. После обжига они характеризуются закрытой пористостью, доля открытых пор в образцах составляет 1,8 %, водонепроницаемы.

Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие пяти фаз: муллита, магнезиально-глиноземистой шпинели, кристобалита, также присутствуют фазы и характерные для $\alpha-Al_2O_3$ и гематита. Прослеживаются следы геленита и герцинита.

По данным петрографического анализа, структура всех образцов представлена в основном стеклокристаллическими фазами (см. рисунок). Образовавшиеся муллит, магнезиально-



Микроструктура образца химически стойкой огнеупорной бетонной смеси

глиноземистая шпинель и кристобалит влияют на физико-химические свойства синтезируемых материалов. Кристаллизация этих минералов в структуре образцов сопровождается существенным уплотнением и упрочнением массы, что в значительной степени обеспечивает химиче-

Библиографический список

1. Беркман, А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, Т. И. Мельникова. — Л. : Госстрой, 1962. — 136 с.
2. Гальперина, М. К. Кинетика изменения структуры пористости в процессе обжига глин различного минералогического состава / М. К. Гальперина, Л. В. Ерохина // Тр. ин-та НИИСтройкерамики. — 1981. — Вып. 45. — С. 3–18.
3. Абдрахимова, Е. С. Физико-химические процессы при синтезе кислотоупоров на основе техногенного сырья : дис. ... докт. техн. наук : 02.00.04. — Усть-Каменогорск, 2006. — 426 с.

скую и термическую устойчивость композиционных материалов. Данные минералы образуются в процессе обжига, поскольку в шлаках, составляющих основу комплекса, они в кристаллическом виде не обнаружены.

По данным петрографического анализа, макроструктура всех образцов представлена равномерным распределением наполнителей и зернистых включений. Структура материала отличается наличием микропор, преимущественно закрытых в виде цилиндрических тупиковых каналов. Микрочастицы кристаллизованы в форме пластинчатых кристаллов, физическое сцепление и переплетение которых придает прочность материалу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен новый состав химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси, который обладает высокой огнеупорностью и химической стойкостью. Полученный материал рекомендуется для применения в качестве огнеупорных и химически стойких материалов для защиты различных объектов химической и металлургической промышленности.

4. Бутт, Ю. М. Общая технология силикатов / Ю. М. Бутт [и др.]. — М. : Госстройиздат, 1976. 615 с.

5. ГОСТ 13993–78. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения водопроницаемости.

6. ГОСТ 961–89. Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные керамические. Технические условия. ■

Получено 04.09.20

© Б. Н. Самбаев, А. И. Кокетаев,
Э. О. Аймбетова, Ф. А. Бердикулова,
Н. Т. Шалабаев, А. Б. Самбаев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HEAT TREATMENT
г. Кельце, Польша

NEW DATE
14-16
October
2020

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция



Д. т. н. **В. Н. Макаров**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), к. т. н. **А. В. Угольников**,
к. т. н. **Н. В. Макаров**

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

УДК 622.7

ГИДРОВИХРЕВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Использование наноматериалов для реализации нового комплекса функциональных свойств не имеет альтернативы при создании тугоплавких композиционных материалов. Мелкодисперсный Al_2O_3 является необходимым компонентом специальных высококачественных цементов, термостойких инертных огнеупоров и абразивных материалов. Получены уравнения средних значений критериев Эйлера и Рейнольдса, времени релаксации капель жидкости с интегрированными в них наночастицами в зависимости от их медианного размера в процессе гидровихревой классификации. Проведенные испытания подтвердили, что в условиях автомоделной гидровихревой коагуляции в процессе гидровихревой классификации инерционные силы, действующие на неустановившееся гидровихревое движение дисперсной системы капля жидкости – микрочастица материала, существенно влияют на траекторию ее движения по сравнению с силами, действующими в направлении движения кипящего слоя дисперсного материала. При этом управляющее воздействие обеспечивает постоянное время релаксации, что существенно повышает эффективность влияния угловой скорости вращения капель на процесс классификации. Таким образом, инерционная гидровихревая классификация в режиме автомоделности позволяет управлять траекториями движения микрочастиц. При этом энергия поступательного движения капель жидкости, определяемая характеристиками гидровихревых форсунок азуратора, обеспечивает постоянство времени релаксации, обеспечивая диапазон медианного диаметра $0,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ м с дисперсией не более 20 % от их медианного диаметра при большей ширине входного коллектора приемного бункера.

Ключевые слова: утилизация, классификация, критерий Рейнольдса, критерий Эйлера, гидрофобность, медианный размер наночастиц, дисперсия, классификатор Вентури, силы инерции.

Рассмотрено [1] влияние добавок легирующих керамических наноматериалов на структурные параметры и свойства твердых сплавов. В настоящее время в промышленных масштабах производят наноструктурные материалы всех типов: керамику, металлы, полупроводники и сверхтвердые материалы. При этом 98 % изделий, выходящих на рынок, составляют сухие порошки и жидкие дисперсные системы, которые используются для производства нанокристаллов и преимущественно оксидной керамики [2].

Известно, что мелкодисперсный Al_2O_3 является необходимым компонентом специальных высококачественных цементов, термостойких инертных огнеупоров и абразивных материалов. Мелкодисперсную пыль можно использовать при производстве специальных видов спеченной керамики и электрокорунда. Возвратная наносодержащая глиноземная пыль представ-

ляет собой оборотный балласт, массовая доля которого составляет 7–14 % общего количества получаемого глинозема. Поскольку годовой объем производства глинозема в Российской Федерации оценивается 11,5 млн т, масса оборотной глиноземной пыли может быть использована в качестве легирующих элементов при производстве тугоплавких материалов и в электронной промышленности [3–6].

Исследования показывают, что эффективность утилизации ограничена высокими требованиями к фракционному составу, медианному размеру и дисперсности частиц наноматериалов. В большинстве случаев требуемый размер наночастиц находится в диапазоне $d_c = 0,1 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$ м, а их дисперсия не должна превышать $3\sigma = 0,2d_m$. Одним из сдерживающих факторов повышения эффективности утилизации является высокая энергоемкость и недостаточное совершенство техники и технологии классификации мелкодисперсных отходов металлургического производства [7, 8].

Настоящая статья посвящена разработке математической модели гидровихревой классификации в кипящем слое наночастиц и устройства для ее реализации в виде гидровихревого классификатора Вентури и выполнена в развитие идей, изложенных в статье [9]. Задача заключа-



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

ется в разработке способа классификации частиц размерами $0,5 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$ м с дисперсией медианных размеров $\pm 5\%$ и эффективностью содержания заданной фракции не менее 97% и в создании устройства, обеспечивающего классификацию частиц в заданном диапазоне размеров путем их коагуляции за счет инерционных сил вращающихся капель жидкости.

Для установления зависимости между энергией дисперсной системы капли жидкости – микрочастица, потоком энергии вертикального ее движения в кипящем слое и геометрическими параметрами классификатора Вентури в процессе инерционной гидровихревой классификации необходимо получить уравнения движения частиц в зависимости от действующих на них сил.

Динамически активный участок гидровихревой коагуляции в классификаторе Вентури, характеризующийся неустановившимся надстоксовским режимом течения, в котором сила лобового сопротивления существенно зависит от критериев Рейнольдса (Re) и Эйлера (Eu), может быть представлен математической моделью с осредненными значениями критериев, описывающих данный процесс.

С учетом [1, 9–12] коэффициент вариаций медианного диаметра d_m поглощаемых наночастиц K_ω^d в зависимости от угловой скорости вращения капель жидкости получим в виде

$$K_\omega^d = 48 \frac{\delta_{ж-г}}{(\rho_{ж-г} - \rho_{г}) V_{ж}^2} \cdot K_\omega^2 \cdot \cos \theta (\omega_{ж}^3 - K_\omega^2 \cdot \omega_{ж}^7) - K_\omega \cdot \sin \theta \cdot \omega_{ж}, \quad (1)$$

где $\delta_{ж-г}$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ, Дж/м²; $\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ — плотность частицы и газа соответственно, кг/м³; $V_{ж}$ — скорость капли жидкости, м/с; K_ω — коэффициент влияния угловой скорости вращения капли жидкости на минимальный диаметр поглощаемых частиц, $K_\omega = \frac{\pi \rho_{ж} d_{мин}^3 \cdot \sin^4 \theta}{8 \delta_{ж-г} \cdot \cos \theta}$; θ — краевой угол смачивания на границе раздела жидкость – газ, рад; $\omega_{ж}$ — угловая скорость вращения капли жидкости, с⁻¹; $\rho_{ж}$ — плотность капли жидкости, кг/м³; $d_{мин}$ — минимальный диаметр поглощаемой твердой частицы в условиях классической коагуляции при $\omega_{ж} = 0$, м.

Предложенная гидровихревая классификация характеризуется высокой чувствительностью к угловой скорости вращения капель жидкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для построения математической модели неустановившегося гидродинамического взаимодействия капли жидкости с твердыми частицами в условиях надстоксового движения при $Re > 1$ примем допущение о том, что в процес-

се движения капли жидкости сохраняет сферическую форму $d_{ж}$ той же плотности, что и жидкость капли, у которой аэродинамические характеристики движения в газовой среде соответствуют фактическим характеристикам движения капель при тех же числах Рейнольдса. Диаметр $d_{ж}$ принятой сферической частицы будем считать аэродинамическим диаметром капли [13].

Уравнение движения i -й частицы, поглощенной каплей жидкости в проекции на ось Ox , в плоскости расположения гидровихревых форсунок аэратора с учетом рис. 1 запишем в виде [14]:

$$m_i \frac{\partial V_{xi}}{\partial t} = F_{xi}, \quad (2)$$

где m_i — масса капли жидкости с интегрированной в нее i -й частицей, кг, $m_i = \frac{\pi}{6} d_{\Sigma i}^3 \rho_{\Sigma i}$; V_{xi} — скорость сжатого воздуха, создающего кипящий слой, м/с; F_{xi} — сила сопротивления движению капли жидкости с интегрированной в нее микрочастицы в гидровихревом классификаторе, $F_{xi} = k_i \frac{\pi}{4} d_{\Sigma i}^2 \rho_{г} \cdot V_{\Sigma i}^2$; k_i — коэффициент сопротивления движению капли жидкости с интегрированной в нее i -й частицей; $V_{\Sigma i}$ — скорость i -й частицы, м/с.

Уравнение движения i -й частицы, поглощенной каплей жидкости, в проекции на ось Oz имеет вид

$$m_i \frac{\partial V_{zi}}{\partial t} = -F_{Ai} - F_{Ci} + F_{Di}, \quad (3)$$

где V_{zi} — вертикальная составляющая скорости i -й частицы, м/с; F_{Ai} — сила Архимеда, направленная вниз, действующая на i -ю частицу, являющаяся аналогом силы тяжести, $F_{Ai} = \frac{1}{6} \pi d_{\Sigma i}^3 (\rho_{\Sigma i} - \rho_{г}) g$; F_{Ci} — сила сопротивления Стокса, обусловленная вязкостью воздуха и физическими свойствами компонентов исходного сырья, $F_{Ci} = \frac{\phi}{2} \mu_{г} \pi d_{\Sigma i} V_{zi}$; F_{Di} — сила давления сжатого газа, создающего кипящий слой, $F_{Di} = C_c \rho_{г} V_{г}^2 \frac{\pi}{4} d_{\Sigma i}^2$; g — ускорение свободного падения, м/с²; ϕ — коэффициент формы частицы в законе Стокса; μ — коэффициент динамической вязкости воздуха, кг/(м·с); C_c — коэффициент силы давления сжатого газа, создающего кипящий слой действующий на i -ю частицу.

В отличие от статьи [15] в данном случае рассматривается автомодельное течение с неподвижным аэратором.

Коэффициент k_i в уравнении (2) с использованием теории подобия [16] запишем в виде:

$$k_i = C \cdot \mu_{г}^\alpha \cdot \rho_{г}^\beta \cdot \sqrt{V_{г}^2 + 0,25 d_{\Sigma i}^2 \sin^2 \theta \cdot \omega_{ж}^2} \cdot d_{\Sigma i}^\gamma \cdot \left(\frac{\partial V_{xi}}{\partial t} \cdot \frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{\rho_{г}} \right)^\phi \cdot V_0^\psi. \quad (4)$$

С учетом автомодельности течения от V_0 получим критерии подобия в виде:

$$\pi_1 = \frac{\rho_r^2 (V_{ri}^2 + 0,25\omega_{ж}^2 \cdot d_{\Sigma i}^2 \cdot \sin^2 \theta) d_{\Sigma i}^2}{\mu_r^2} = \text{Re}_{\Sigma i}^2, \quad (5)$$

$$\pi_2 = \frac{P_i}{\rho_r \cdot V_0^2} = \frac{\frac{\partial V_{ri}}{\partial t} \cdot d_{\Sigma i} (\rho_{ж} - \rho_r)}{\rho_r \cdot V_0^2} = \text{Eu}_i. \quad (6)$$

Таким образом, уравнение (4) в критериальной форме примет вид

$$k_i = C \cdot (\text{Re}_{\Sigma i}^2)^a \cdot \text{Eu}_i^b. \quad (7)$$

Численные значения коэффициента пропорциональности C и показатели степени a и b в уравнении (7) определяем из уравнения автомодельного движения капли жидкости с интегрированной в нее микрочастицей в газовой среде:

$$\frac{m_i \partial V_{ri}}{\partial t} = \text{Eu}_i \cdot \rho_r \cdot V_{0i}^2 \frac{\pi d_{\Sigma i}^2}{4}. \quad (8)$$

Таким образом, при больших скоростях V_0 можно подобрать медианный диаметр классифицируемых частиц, при котором процесс классификации будет протекать в автомодельном режиме, т. е. независимо от критерия Re на выходе из аэратора.

Уравнение, связывающее между собой коэффициент аэродинамического сопротивления k_i , критерии Re и Eu , в условиях автомодельного течения, получим в виде

$$k_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{\text{Eu}_i}{\text{Re}_{\Sigma i}^2}. \quad (9)$$

Уравнение для определения времени релаксации $\tau_{\Sigma i}$ дисперсной системы капля жидкости – микрочастица, соответствующего режимам автомодельного течения, получим в виде

$$\tau_{\Sigma i} = \frac{2}{9} \cdot \frac{d_{\Sigma i}^2 (\rho_{\Sigma i} - \rho_r)}{\text{Eu}_i \cdot \mu_r \cdot \text{Re}_{\Sigma i}^2}. \quad (10)$$

Учитывая автомодельность течения для заданного медианного диаметра, время релаксации и коэффициент сопротивления будут постоянными величинами, определяемыми вязкостью и плотностью микрочастиц и капель жидкости:

$$\tau_{\Sigma i} = K_{\tau} \cdot d_{\Sigma i}^2, \quad (11)$$

где K_{τ} — коэффициент, определяющий соотношения времени релаксации и диаметра микрочастиц в условиях автомодельного течения, $K_{\tau} = 4 \frac{(\rho_{\Sigma i} - \rho_r)(3 + 3\bar{\mu})}{(2 + 3\bar{\mu})\mu_r}$.

Из уравнения (11) видно, что для каждого значения времени релаксации существует ме-

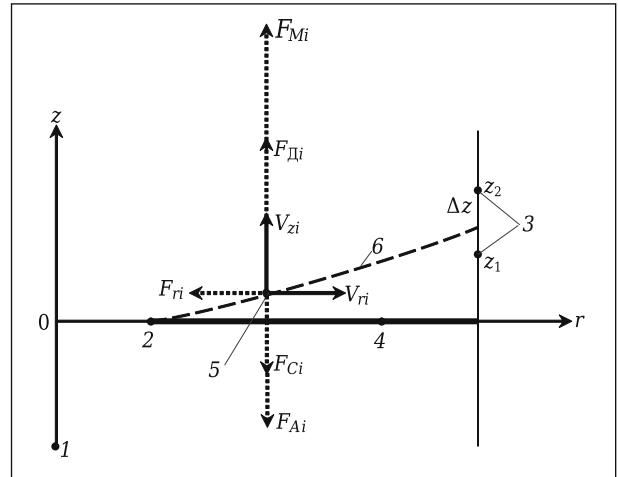


Рис. 1. Принципиальная схема движения капли жидкости с интегрированной в нее частицей и действующие на нее силы в условиях гидровихревой классификации: 1 — ось классификатора Вентури; 2 — координата расположения гидровихревой форсунки аэратора; 3 — координаты нижней и верхней границ коллектора классификации; 4 — плоскость кипящего слоя; 5 — капля жидкости с интегрированной в нее частицей; 6 — траектория движения капли жидкости с интегрированной в нее частицей

дианный диаметр, для которого достигается режим автомодельности и обеспечивается соответствующая классификация микрочастиц.

Учитывая однородность уравнений поступательного и вращательного движения тел в широком диапазоне чисел Рейнольдса, скорость вертикального перемещения дисперсной системы капля жидкости – микрочастица в кипящем слое может быть представлена в виде

$$V_{zi} = \frac{\frac{1}{2} C_c \rho_r V_{ri}^2 d_{\Sigma i} - \frac{1}{3} d_{\Sigma i}^2 (\rho_{\Sigma i} - \rho_r) g}{\Phi \cdot \mu_r}. \quad (12)$$

Таким образом, предложенный вариант автомодельности течения с неподвижным аэратором позволяет подбирать заданную скорость V_0 , при которой обеспечивается классификация микрочастиц с заданным медианным диаметром $d_m = d_{\Sigma i} \pm 3\sigma_m$.

В техническом задании на проектирование гидровихревого классификатора Вентури, как правило, указана производительность утилизации по массе сыпучих материалов Q , т/ч.

Диаметр трубы Вентури d_B классификатора при заданной его производительности определяем по формуле

$$d_B = 2 \sqrt{\frac{K_p Q}{\pi \rho_{ж} V_z}}, \quad (13)$$

где K_p — коэффициент плотности кипящего слоя частиц, $K_p = \frac{\rho_{ж}}{\rho_{к.с}}$; $\rho_{к.с}$ — плотность частиц материала в состоянии кипящего слоя.

Ширину входного коллектора приемного бункера Δz в зависимости от медианного диаметра d_m и его дисперсии σ_m определяем по формуле

$$\Delta z = \frac{\frac{1}{2} C_c \rho_r V_r^2 d_{\Sigma \min} - \frac{1}{3} (\rho_{\Sigma \min} - \rho_r) g \cdot d_{\Sigma \min}^2 - C_c \rho_r V_r^2 d_{\Sigma \max} + \frac{2}{3} (\rho_{\Sigma \max} - \rho_r) g \cdot d_{\Sigma \max}^2}{\varphi \mu_r \ln \frac{V_0}{\sqrt{6 \cdot \delta_{ж-г} \cos \theta \rho_{\Sigma \min}^{-1} d_{\Sigma \min}^{-1}}}}, \quad (14)$$

где $d_{\Sigma \min} = d_m - 3\sigma_m$; $d_{\Sigma \max} = d_m + 3\sigma_m$.

На рис. 2, 3 показаны результаты экспериментальных исследований и их сравнения с расчетами по предложенной математической модели.

Данные экспериментальных исследований в сравнении с расчетными по предложенной математической модели, показанные на рис. 2, доказывают возможность управления минимальным диаметром поглощаемых гидрофобных частиц материала с помощью угловой скорости вращения капель жидкости в процессе гидровихревой классификации.

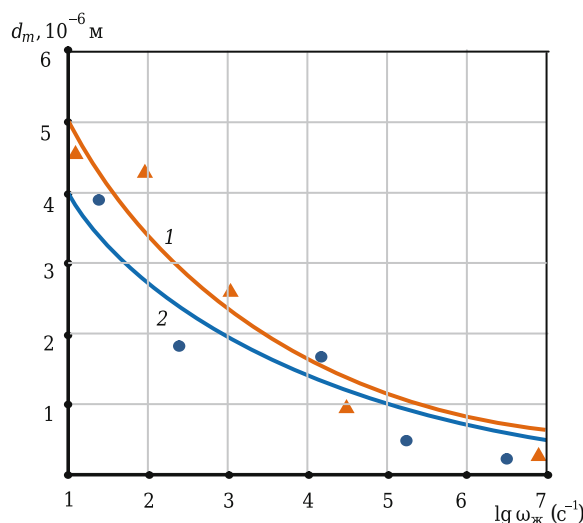


Рис. 2. Зависимость медианного диаметра d_m поглощения частицы материала от угловой скорости вращения $\omega_{ж}$ капель жидкости при гидровихревой классификации: 1 — оксид кремния; 2 — оксид алюминия

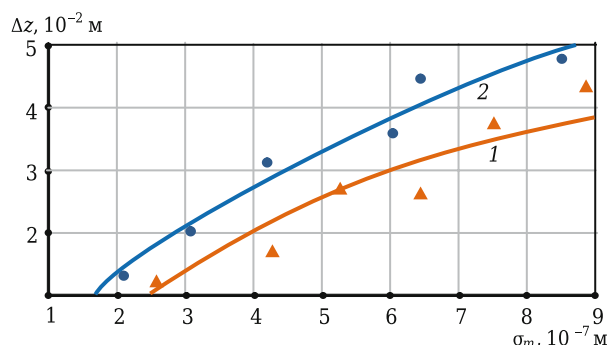


Рис. 3. Зависимость ширины Δz входного коллектора приемного бункера от дисперсии σ_m частиц медианного размера: 1 — оксид кремния; 2 — оксид алюминия; $d_m = 2 \cdot 10^{-6}$ м

Показанные на рис. 3 результаты экспериментов и расчетов показывают, что при высоких скоростях V_0 , обеспечивающих автомоделный

режим по времени релаксации, достигается требуемая дисперсия медианного размера частиц при большей ширине входного коллектора приемного бункера.

Результаты испытаний опытного образца гидровихревого классификатора Вентури ГKB-55, проведенных в аттестованной лаборатории Сухопложской машиностроительной компании «СМК-ТЕСТ», подтвердили достаточную для инженерных расчетов сходимость с предложенной математической моделью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях автомоделной гидровихревой коагуляции в процессе гидровихревой классификации инерционные силы, действующие на неустановившееся гидровихревое движение дисперсной системы капля жидкости – микрочастица материала, существенно влияют на траекторию ее движения по сравнению с силами, действующими в направлении движения кипящего слоя дисперсного материала. При этом управляющее воздействие обеспечивает постоянное время релаксации, что существенно повышает эффективность влияния угловой скорости вращения капель жидкости на процесс классификации. Таким образом, инерционная гидровихревая классификация в режиме автомоделности позволяет управлять траекториями движения микрочастиц. При этом энергия поступательного движения капель жидкости, определяемая характеристиками гидровихревых форсунок аэратора, обеспечивает постоянство времени релаксации, достигая диапазона медианных диаметров $0,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ м с дисперсией не более 20 % от их медианного диаметра при большей ширине входного коллектора приемного бункера.

Библиографический список

1. Гордеев, Ю. И. Влияние добавок, легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов / Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер [и др.] // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнева. — 2013. — № 3. — С. 174–181.
2. Kovshov, S. V. Chemical technology of dust suppression on open-pit mines / S. V. Kovshov, V. P. Kovshov // International Journal of Ecology and Development. — 2015. — Vol. 30, № 3. — P. 55–67.

3. **Davydov, S. Ya.** Utilization of alumina calcining furnace dust containing nanoparticles / S. Ya. Davydov, R. A. Apakashev, V. N. Korukov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 291–294.

Давыдов, С. Я. Улавливание наноразмерной фракции частиц глиноземного производства / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. Н. Корюков // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 12–15.

4. **Alymenko, N. I.** Numerical modeling of heat and mass transfer during hot and cool air mixing in a supplyshaft in underground mine / N. I. Alymenko, A. A. Kamenskikh, A. V. Nikolaev, A. I. Petrov // *Eurasian mining.* — 2016. — № 2. — P. 45–47.

5. **Davydov, S. Ya.** Capturing nanoparticles in alumina production / S. Ya. Davydov, R. A. Apakashev, V. N. Korukov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 9–12.

Давыдов, С. Я. Улавливание наноразмерной фракции частиц глиноземного производства / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. Н. Корюков // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 12–15.

6. **Wu, D.** Reverse circulation drilling method based on a supersonic nozzle for dust control / D. Wu, K. Yin, Q. Yin [et al.] // *Applied sciences (Switzerland).* — 2017. — Vol. 7, № 1. — P. 5–20. DOI: 10.3390/APP7010005/.

7. **Lyashenko, V. I.** Justification of environmental technologies and means for dust control of tailing dumps surfaces of hydrometallurgical production and concentrating plants / V. I. Lyashenko, A. Gurin, F. F. Topolny, N. A. Taran // *Metallurgical and Mining Industry.* — 2017. — № 4. — P. 8–17.

8. **Makarov, V. N.** Theoretical basis for increasing ventilation efficiency in technological processes at industrial enterprises / V. N. Makarov, S. Ya. Davydov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 103–106.

Макаров, В. Н. Теоретические основы повышения эффективности вентиляции в технологических процессах на промышленных предприятиях / В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 2. — С. 59–63.

9. **Makarov, V. N.** Genesis of ecotechnology efficiency in the production of dust-forming materials / V. N. Makarov, S. Ya. Davydov, N. V. Makarov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 115–119.

Макаров, В. Н. Генезис эффективности экотехнологии в производстве пылеобразующих материалов / В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов, Н. В. Макаров // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 2. — С. 55–59.

10. **Novakovskiy, N. S.** Numerical simulation of shock-free strong compression of 1d gas layer / N. S. Novakovskiy, S. P. Bautin // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2017. — Vol. 894, № 1. — P. 12067. DOI: 10.1088/1742-6596/894/1/012067.

11. **Макаров, В. Н.** Перспективный способ повышения эффективности высоконапорного гидрообеспыливания / В. Н. Макаров, Н. В. Макаров, В. В. Потапов, Э. М. Горшкова // *Вестник ЗабГУ.* — 2018. — Т. 24, № 5. — С. 13–20.

12. **Макаров, В. Н.** Эффективная локализация взрывов угольной пыли с использованием гидровихревой коагуляции / В. Н. Макаров, Н. П. Косарев, Н. В. Макаров, А. В. Угольников, А. В. Лифанов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело.* — 2018. — Т. 18, № 2. — С. 178–189.

13. **Фролов, А. В.** Основы гидрообеспыливания / А. В. Фролов, В. А. Телегин, Ю. А. Сечкерев // *Безопасность жизнедеятельности.* — 2007. — № 10. — С. 1–24.

14. **Лойцянский, Л. Г.** Механика жидкости и газа : уч. для вузов. — 7-е изд., испр. / Л. Г. Лойцянский. — М. : Дрофа, 2003. — 840 с.

15. **Макаров, В. Н.** Оптимизация геометрических параметров гидровихревого стратификатора Вентури / В. Н. Макаров, А. В. Угольников, Н. В. Макаров // *Записки Горного института.* — 2019. — Т. 240. — С. 638–648.

16. **Веников, В. А.** Теория подобия и моделирования применительно к задачам электроэнергетики : уч. для вузов. — 4-е изд. / В. А. Веников. — М. : Либроком, 2014. — 439 с.

17. **Фукс, Н. А.** Механика аэрозолей / Н. А. Фукс. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — 352 с. ■

Получено 24.09.19

© В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов,
А. В. Угольников, Н. В. Макаров, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



УДК 666.762.1:666.792.32

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМОБЕТОНОВ (Обзорная статья)

Показана эффективность незначительных добавок глины и каолинов применительно к получению формованных и неформованных керамобетонных составов, основанная на применении ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного, высокоглиноземистого и корундового составов. Эти добавки могут вводиться в составе как ВКВС, так и формовочных систем при изготовлении керамобетонных. Добавки глины особенно эффективны при изготовлении монолитных футеровок на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ методом вибропневмотрамбования. Посредством введения добавок представляется возможность улучшить реологические свойства как исходных ВКВС различного состава, так и матричных систем керамобетонных, формируемых различными методами.

Ключевые слова: ВКВС, каолин, керамобетон, прессование, реологические свойства.

В обзорной статье [1] приведены и проанализированы сопоставительные данные по основным характеристикам и показателям природных (глины) и искусственных керамических вяжущих. При этом была отмечена возможность и целесообразность сочетания сравниваемых типов вяжущих. Актуальность данного научного и технологического направления в области огнеупоров следует из того факта, что в промышленной технологии производства как формованных, так и неформованных огнеупоров, основанных на применении ВКВС кремнеземистого, высокоглиноземистого и корундовых составов, в качестве одного из компонентов используются добавки огнеупорной глины [2–13].

МАТЕРИАЛЫ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СОСТАВОВ

Результаты первых исследований по влиянию добавок глины и каолинов на свойства ВКВС и отливок на их основе были опубликованы в 1974 г. [14]. Параллельно с другими системами в данной работе были изучены реологические и технологические свойства смешанных суспензий кварцевого стекла и каолина. Основным вариантом подготовки смешанных суспензий, использованный в данном исследовании, заключался в раздельном приготовлении

двух суспензий с их последующим смешиванием в различных пропорциях. Аналогичный способ был использован и в последующих работах.

Характер реологического поведения (зависимость вязкости от напряжения сдвига) исходных суспензий каолина, кварцевого стекла и их смесей показан на рис. 1. Каолиновая суспензия (см. рис. 1, кривая 2) обладает отчетливо выраженным тиксотропным характером течения с падением вязкости от максимальной до минимальной более чем на три порядка. Суспензия кварцевого стекла (см. рис. 1, кривая 1) обладает незначительной дилатансией. В зависимости от количества введенной суспензии каолина вязкость смесей и характер их течения неоднозначно изменяются. Так, при объемном содер-

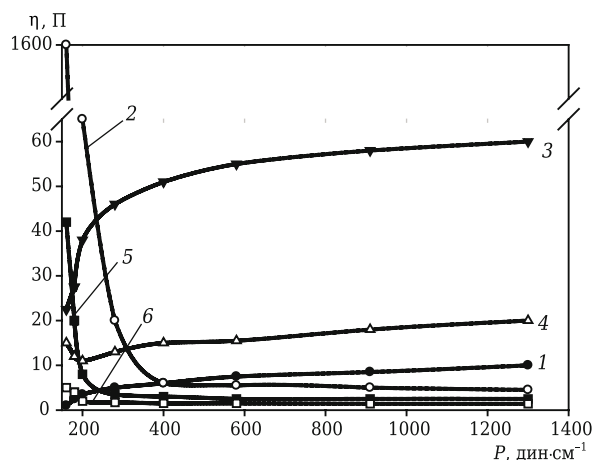


Рис. 1. Зависимость вязкости η в системе каолин – SiO_2 (кварцевое стекло) от напряжения сдвига P суспензий SiO_2 (1), каолина (2) и их смесей при объемном содержании каолина 4,9 (3), 21,5 (4), 85 (5) и 68 % (6)



Е. Ю. Пивинский

E-mail: pivinskii@mail.ru

жании каолина 4,9 % (см. рис. 1, кривая 3) отмечается сильно выраженная дилатансия, а при 21,5 % (см. рис. 1, кривая 4) вязкость резко падает и переходит в тиксотропно-дилатантный тип течения.

Применительно к технологии получения безобжиговых материалов, упрочняемых химическим активированием контактных связей (УХАКС-керамика), в работе [15] предпринята попытка сочетания двух типов керамических вяжущих — на основе ВКВС кварцевого песка и каолина. Раздельно приготовленные суспензии кварцевого песка и каолина, стабилизированные в щелочной области pH, смешивали в различных соотношениях с определением характеристик полученных суспензий и отливок на их основе. Было установлено, что по мере роста содержания каолина пористость отливки повышается, а предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ понижается. Следует отметить, что при содержании в системе каолина менее 50 % образцы приобретали водостойкость, что позволило осуществлять их упрочнение по УХАКС-механизму [2, 3]. Кроме того, введение каолина в ВКВС существенно изменяет их реологические и седиментационные свойства [15].

Детальные исследования свойств смешанных вяжущих в системе ВКВС кварцевого песка – огнеупорная глина, а также эффективности применения добавок огнеупорной глины в процессах формования кремнеземистых керамобетонов проведены в работах [16–18]. Практическая значимость исследуемой системы обусловлена широким применением в качестве неформованных огнеупоров масс на основе кварцевых песков или кварцитов с добавкой огнеупорных глин. Массы предназначены для монолитной футеровки тепловых агрегатов индукционных и фриттовочных печей, а также используются в качестве формовочных смесей в литейном производстве.

Для исследований применяли кварцевый песок (96,8 % SiO_2) и латненскую огнеупорную глину марки ЛТ-1 (около 40 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), характеризующуюся содержанием частиц до 1 мкм 52 % и наночастиц (менее 0,1 мкм) 20 %. Суспензия кварцевого песка была получена методом мокрого измельчения в шаровой мельнице и последующей стабилизацией посредством гравитационного механического перемешивания [2, 3]. Суспензию глины получали методом суспендирования в воде с отрегулированным значением pH и с постепенным насыщением твердой фазой при механическом перемешивании. При этом значение pH суспензий выдерживалось в пределах 9,2–9,5, что для данных литейных систем соответствует их максимальному разжижению. Исходные суспензии SiO_2 и огнеупорной глины характеризовались плотностью 2,13 и 1,63 г/см³, что соответствует объемной концентрации C_v 0,68 и 0,38, влажности 15 и 38 % соответственно.

Суспензия SiO_2 характеризовалась дилатантным типом течения, а глина — тиксотропным (см.

рис. 1). При изучении отливок, полученных шликерным литьем, было установлено, что при содержании 3–5 % глины в смешанных суспензиях понижается пористость и повышается прочность высушенных отливок по сравнению с исходными значениями для ВКВС SiO_2 (рис. 2). Отливки на основе глин, несмотря на высокую пористость (34 %), характеризуются существенно большим значением $\sigma_{изг}$ (до 6,5 МПа), чем ВКВС на основе SiO_2 (3 МПа). Данное отличие обусловлено существенно большим содержанием наночастиц в глине (20 %) по сравнению с 4 % для ВКВС SiO_2 .

В процессе обжига значительное влияние на показатели пористости и прочности при изгибе оказывает содержание глины в смешанных суспензиях до 5–10 % [18]. При температурах обжига 1000–1300 °С при содержании глины 5 % пористость образцов уменьшается на 2–5 % (рис. 3). В интервале содержания глины до 10 % для температур обжига 1200, 1300 °С показатели $\sigma_{изг}$ увеличиваются в 1,5 раза (см. рис. 3, б, кривые 3 и 4). Если при температурах обжига 1100 и 1200 °С для образцов на основе глины достигаются более высокие значения $\sigma_{изг}$, чем на основе ВКВС кварцевого песка, то при 1300 °С максимальная прочность достигается для состава, содержащего 10 % глины. Следует отметить, что при этом сравниваемые образцы характеризуются открытой пористостью 14 и 6 % соответственно.

Рассмотренная эффективность добавок огнеупорной глины применительно к ВКВС кварцевого песка была обнаружена и в последующих исследованиях процессов статического прессования и виброформования кремнеземистых керамобетонов [17]. В качестве заполнителя для их получения использовали полидисперсный кварцевый песок (0,1–2,0 мм).

Сопоставительные данные по влиянию давления при прессовании на показатели пористости образцов, отформованных из масс различной

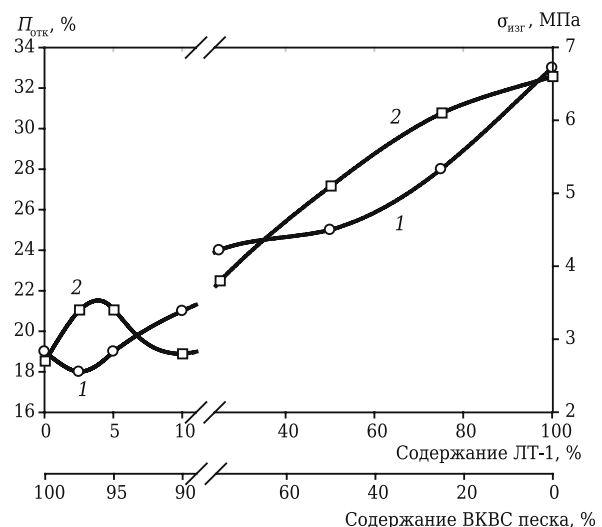


Рис. 2. Зависимость $P_{отк}$ отливки (1) и $\sigma_{изг}$ после сушки (2) от соотношения компонентов в смешанных суспензиях

влажности, как полученных на основе ВКВС кварцевого песка, так и содержащих 5 % огнеупорной глины, показаны на рис. 4. Состав матричной системы исходных масс оказывает исключительное

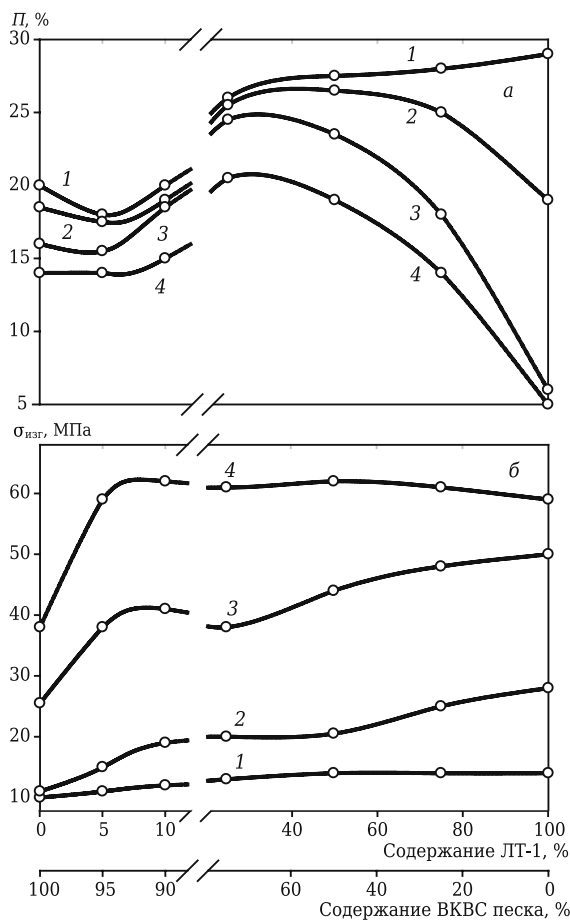


Рис. 3. Зависимость $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) образцов от соотношения компонентов в материалах, обожженных при разных температурах: 1 — 1000 °С; 2 — 1100 °С; 3 — 1200 °С; 4 — 1300 °С

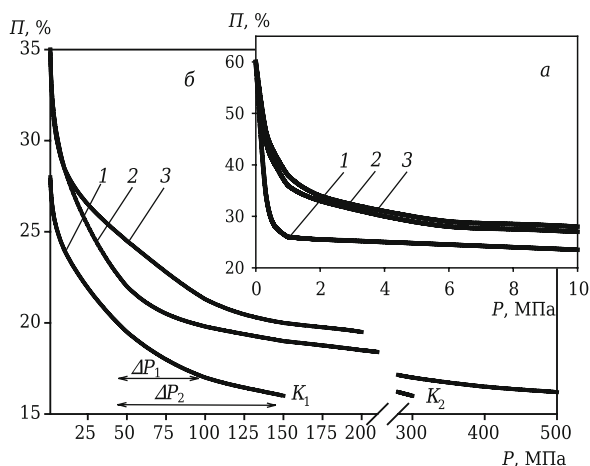


Рис. 4. Влияние давления прессования в области $P = 0-10$ МПа (а) и $P = 1-500$ МПа (б) на пористость P прессовки из формовочных систем с $m_b = 24$ % на основе вяжущих с добавкой глины при влажности смеси 5,25 % (1), 3,6 % (2) и без добавки глины при влажности смеси 5,2 % (3)

влияние на кинетику уплотнения. При соответствующих значениях P для массы на основе ВКВС кварцевого песка (см. рис. 4, кривая 3) отмечают большие значения пористости по сравнению с массами на основе вяжущих с добавкой глины (см. рис. 4, кривые 1, 2) не только для случая масс с сопоставимым значением влажности (см. рис. 4, кривые 1, 3), но и для случая массы с низкой (3,6 %) влажностью (см. рис. 4, кривая 2). Сопоставление кривых 1 и 3 показывает, что заданная пористость для формовочной системы, соответствующей кривой 1, достигается при значении P , которое в 3,5 раза ниже, чем для формовочной системы, соответствующей кривой 3 (ΔP_2). Если критическое значение P для кривой 1 соответствует 150 МПа (K_1), то для кривой 3 — 300 МПа (K_2), что свидетельствует об исключительной эффективности добавки глины в качестве пластификатора массы при статическом прессовании.

Сопоставительные данные по влиянию массовой доли матричной системы (вяжущего) m_b двух видов на показатели пористости образцов, полученных из масс с равной влажностью (5 %) как статическим прессованием, так и вибропрессованием, показаны на рис. 5. При значениях m_b выше 15 % при вибропрессовании ($P = 0,3$ МПа) для образцов всех составов достигаются меньшие значения пористости, чем для прессованных при $P = 150$ МПа.

При сопоставимой влажности для масс на основе формовочных систем с добавкой в ВКВС 5 % глины равные значения пористости при статическом прессовании достигаются при давлениях, которые в 3–4 раза ниже таковых для масс без добавки глины. При оптимальных составах и параметрах формования методом вибропрессования при низких (0,3 МПа) давлениях прижима достигнуты значения пористости 11,5–13 %, а при статическом прессовании (P до 500 МПа)

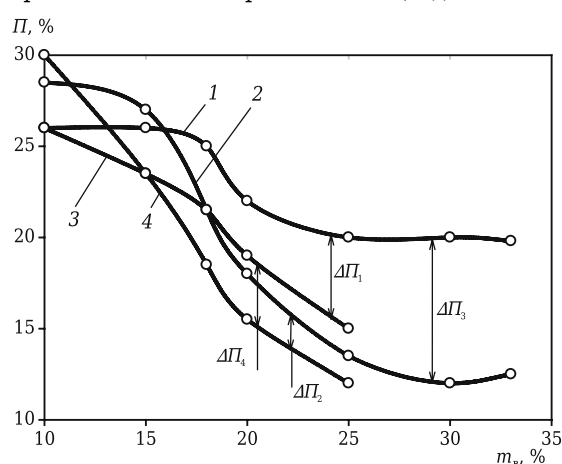


Рис. 5. Влияние массовой доли вяжущего m_b в исходной формовочной системе на показатели P после сушки материалов, полученных статическим прессованием при $P = 150$ МПа (1, 3) и вибропрессованием при $P = 0,3$ МПа (2, 4), для составов на вяжущем из ВКВС кварцевого песка (1, 2) и с добавкой 5 % огнеупорной глины (3, 4)

— 15–16 %. Этот достигнутый эффект объясним не только специфической пластичностью глины, но и тем обстоятельством, что ее введение в состав ВКВС кардинально меняет ее реотехнологические свойства — дилатантный характер течения, затрудняющий уплотнение материала при прессованиях, переходит в тиксотропный или тиксотропно-дилатантный [2, 3].

При изучении влияния температуры обжига на показатели пористости и прочности кремнеземистых керамобетонов установлено, что для термообработанных керамобетонов минимальные значения пористости и максимальные значения прочности характерны для материалов с содержанием вяжущего 20–30 %. Максимальной прочностью характеризуются виброформованные материалы на вяжущем с добавкой огнеупорной глины [18].

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ И КОРУНДОВЫХ КЕРАМОБЕТОНОВ

Добавки огнеупорных глин являются наиболее эффективными в промышленном производстве набивных желобных масс в системе Al_2O_3 – SiO_2 – SiC – C [2–11]. Их производство в широком промышленном масштабе осуществляется на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) как матричной системы и полифракционного, преимущественно бокситового, заполнителя (0,1–7,0 мм). В качестве пластифицирующего компонента в массах данного состава применяют добавки огнеупорной глины, вводимые в количестве 2–3 % от общей массы в процессе смешения с заполнителем и ВКВС в катковом смесителе [2–4, 6]. Процесс уплотнения массы при изготовлении монолитных футеровок осуществляют методом набивки — послойным вибропневмотрамбованием [4]. Пластифицированные массы при этом уплотняют до значений исходной пористости, достигаемой при статическом прессовании с удельным давлением 150–200 МПа. На рис. 6 показаны интегральные кривые зернового распределения всех компонентов, входящих в состав набивных масс, которые в процессе монолитного футерования уплотняют посредством вибропневмотрамбования. Нижнеуфельская глина характеризуется высокой степенью дисперсности — содержание наночастиц (менее 0,1 мкм) составляет около 35 %, а медианный диаметр частиц $D_m = 0,2$ мкм. Высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС), вводимое в состав мелочей загрузки в виде слива (отход производства кварцевых огнеупоров, формуемых центробежным методом [2, 3, 8]), характеризуется содержанием наночастиц около 7 % и $D_m = 1,0$ мкм, а максимальный диаметр не превышает 10 мкм (см. рис. 6, кривая 2). В ВКВС композиционного состава (см. рис. 6, кривая 3) содержание частиц менее 1 мкм составляет 15 %, а $D_{\text{max}} = 100$ мкм. С учетом

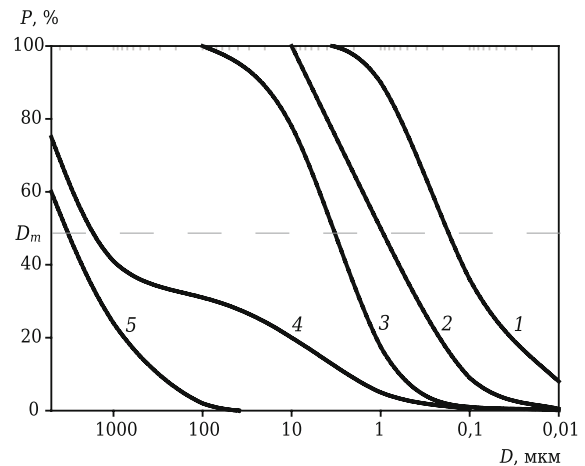


Рис. 6. Интегральные кривые зернового распределения частиц: 1 — нижнеуфельской глины; 2 — высокодисперсной суспензии кварцевого стекла (ВДКС); 3 — модифицированной ВКВС боксита; 4 — массы; 5 — заполнителя

того, что содержание матричной системы (ВКВС) в составе формовочной массы составляет 27–30 %, содержание в ней матричных частиц составляет 30 %. Кроме ВКВС в состав входят и добавки огнеупорной глины, и их содержание в матричной системе находится в пределах 6–8 %. Как и в процессах статического прессования [2, 3, 19–21], в данном случае их наличие в составе формовочных систем обеспечивает повышенную степень уплотнения массы за счет эффекта ее пластификации. Несмотря на наличие указанного содержания добавок огнеупорной глины в матричной системе керамобетонных масс, показатели их деформации под нагрузкой, как правило, находятся в интервале 1600–1650 °С [1, 3–5, 8]. Обусловлено это процессом вторичного муллитообразования за счет преимущественного взаимодействия SiO_2 (ВДКС) с высокодисперсными частицами боксита, что сопровождается эффектом объемного роста материала, компенсирующего процесс усадки. Кроме того, аналогичный эффект роста характерен и для SiC , входящего в состав как матричной системы, так и заполнителя этих масс. Рост при этом обусловлен его окислением при нагреве с переходом в SiO_2 , а затем и в муллит.

В работах [2, 4] при изучении продолжительного хранения и замораживания набивных масс был обнаружен и изучен весьма существенный эффект, определяемый наличием в их составе добавок огнеупорной глины. С учетом того, что использование желобных масс осуществляется и в зимнее время, было изучено влияние замораживания на их свойства.

Герметически закрытую пробу массы подвергли замораживанию до минус 20–25 °С с 5-й по 8-ю неделю хранения с последующим оттаиванием при +20 °С. Затем пробу распаковали, усреднили перемешиванием и сформовали образцы для исследования их свойств. Технологические свойства

размороженной массы не отличались от свойств исходной, но показатели пористости образцов из набивной массы оказались на 1,5–2,0 % ниже, а значение предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ термообработанных при 1000 °С образцов достигало 120 МПа, что более чем в 1,2 раза превышает $\sigma_{сж}$ исходных образцов. Понижение пористости, а также повышение $\sigma_{сж}$ происходит в связи с эффектом вылеживания или замораживания массы, что по-

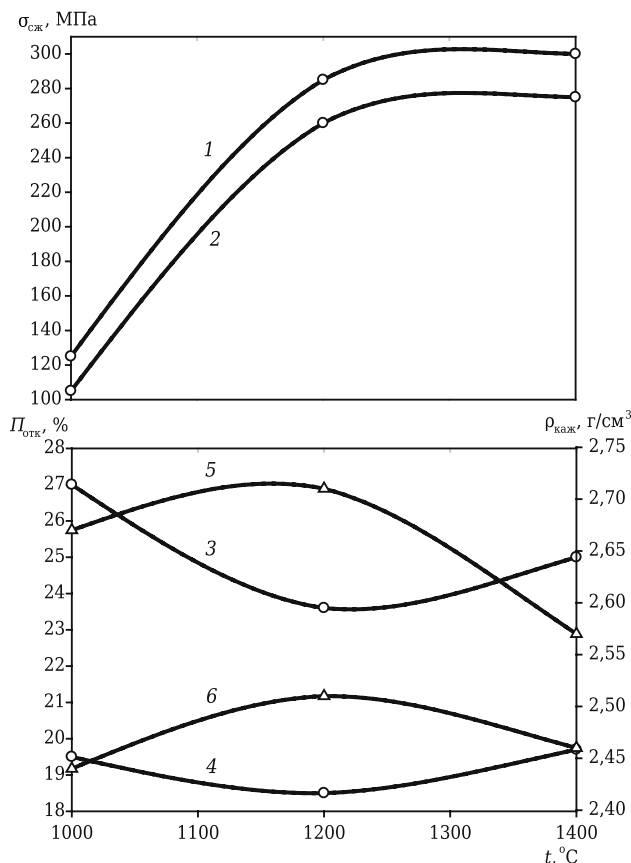


Рис. 7. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на $\sigma_{сж}$ (1, 2), $P_{отк}$ (3, 4) и $\rho_{каж}$ (5, 6) образцов в виде цилиндров на основе ВКВС боксита с добавкой огнеупорной глины (1, 4, 5) и без нее (2, 3, 6) при $P_{уд} = 100$ МПа

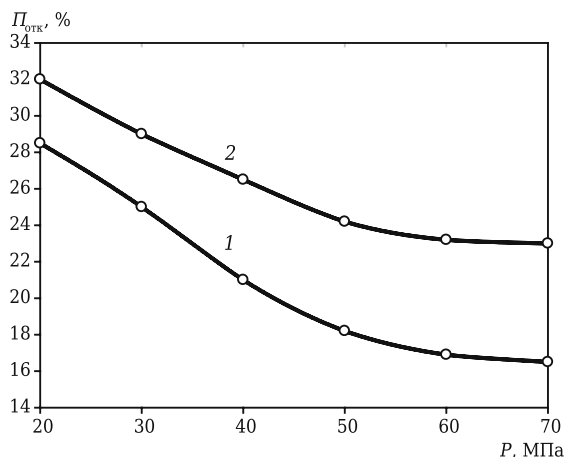


Рис. 8. Влияние P на $P_{отк}$ образцов на основе ВКВС боксита, пластифицированной огнеупорной глиной (1) и без нее (2), после обжига в динасовой печи

зволяет глинистой составляющей за счет повышенной степени диспергации частиц придать массе более пластичные свойства. Качество набивки такой массы существенно лучше.

Следует отметить и тот факт, что наличие добавок огнеупорной глины в матричной системе масс для монолитных футеровок способствует достижению требуемой для них прочности при пониженных (900–1000 °С) температурах, достигаемых в процессе предварительного разогрева [2–5, 13].

Весьма эффективными являются незначительные (1–2 %) добавки огнеупорных глин в массовом производстве керамобетонных виброформуемых крупногабаритных фасонных огнеупоров разного назначения, а также пресованных корундомуллитовых изделий марок МКТП-85, МКБУ-80 и других [2, 6–10, 13].

Эффективность добавок огнеупорной глины применительно к процессу статического прессования гранулированных масс на основе ВКВС композиционного состава (боксит, ВДКС, глинозем) изучена в публикациях [3, 19, 20]. При этом огнеупорную глину ЛТ-1 (40 % Al_2O_3) в количестве 3 % вводили в виде предварительно полученной суспензии, которую совместно с добавкой Castament (0,1 %) смешивали с ВКВС. Исходные пресс-порошки получали в результате частичной подсушки смешанной суспензии влажностью 12–13 % до конечной 6–7 % с последующим гранулированием. Параллельно изучали массы без пластифицирующей добавки глины.

Исключительное влияние пластифицирующей добавки огнеупорной глины на пористость, плотность и прочность образцов на основе ВКВС боксита, содержащих 10 % ВДКС и отпрессованных под давлением 100 МПа, показано на рис. 7. У термообработанных при 1000 °С образцов, полученных из пластифицированных ВКВС боксита (см. рис. 7, кривая 4), $P_{отк}$ на 7,0–7,5 % ниже, чем у аналогичных образцов без добавки глины (см. рис. 7, кривая 3). Несколько меньшая разница в показателях $P_{отк}$ отмечается у образцов, термообработанных при 1200–1400 °С. В соответствии с этими показателями изменяется и кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ (см. рис. 7, кривые 5 и 6). Если у образцов, термообработанных при 1200 °С, по сравнению с образцами, термообработанными при 1000 °С, $\rho_{каж}$ возрастает, то после термообработки при 1400 °С она уменьшается. Образцы уже после термообработки при 1000 °С характеризуются значительным $\sigma_{сж}$ (100–120 МПа). После обжига при 1200 °С $\sigma_{сж}$ повышается более чем в 2 раза (260–290 МПа). Характерно, что разница в показателях $\sigma_{сж}$ у образцов с добавкой глины и без нее незначительна и не превышает 20 %.

Рассмотренный эффект пониженной пористости прессовок, полученных на основе масс с пластифицирующей добавкой огнеупорной глины (рис. 8), в еще более значительной степени проявляется у материалов с максимальными температу-

рой и продолжительностью термообработки в ди-насовой печи (около 1400 °С). Эффект уменьшения $\Pi_{\text{отк}}$ возрастает у образцов, отпрессованных при высоких значениях P . Так, если при $P = 20$ МПа разница $\Pi_{\text{отк}}$ образцов составляет 3,5 %, то при увеличении P до 75–100 МПа она достигает 6–7 %.

В отличие от латенской глины, использованной в работах [16–18], в исследованиях [21] по получению корундовых и корундомуллитовых керамобетонов для получения пластифицированных ВКВС боксита использовали нижеуельскую огнеупорную глину, отличающуюся повышенным (до 35–40 %) содержанием наночастиц. Это позволило достигнуть требуемого эффекта пластификации ВКВС при пониженном содержании глины до 3 %, а формовочных систем для прессованных керамобетонов — до 1 %. Сопоставительные данные по прессованию образцов керамобетонов, полученных из пластифицированных масс (1 % глины), показаны на рис. 9.

Максимальная степень уплотнения изученных систем (примерно в 2 раза) происходит уже при $P = 10$ –15 МПа. Значительная разница в уплотнении исходной (см. рис. 9, а, кривая 1) и пластифицированной (см. рис. 9, а, кривая 2) смеси отмечается при повышенных давлениях прес-

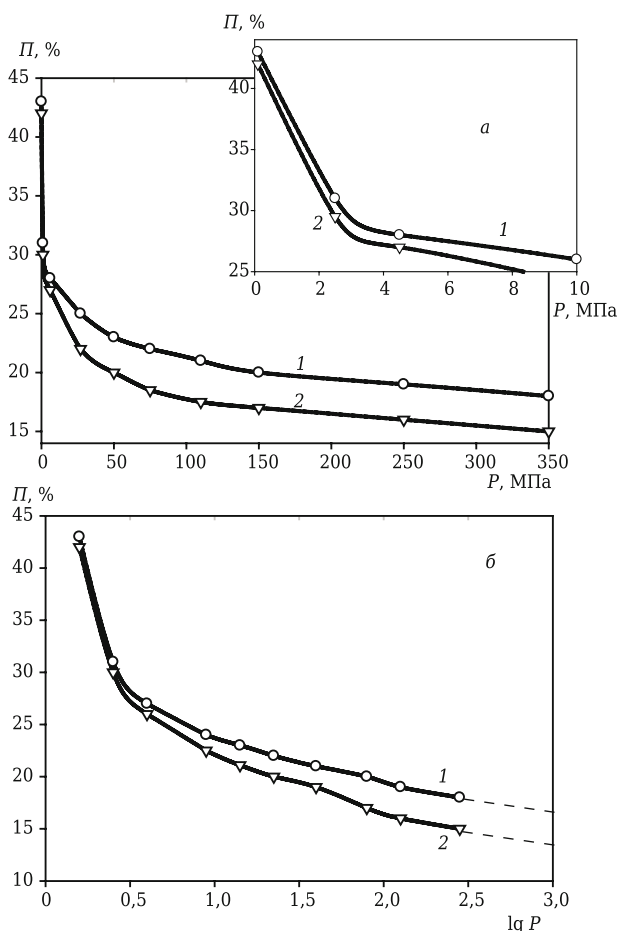


Рис. 9. Влияние давления прессования P (а) и $\lg P$ (б) на пористость прессовок Π из формовочных систем влажностью 4,7 % без добавки (1) и с добавкой 1 % глины (2)

сования. Достигнутая для исходной смеси при $P = 300$ МПа пористость 18 % (см. рис. 9, а, кривая 1) для пластифицированной смеси достигается уже при $P = 50$ МПа (см. рис. 9, а, кривая 2), т. е. при 6-кратном уменьшении давления прессования.

Кривые уплотнения изученных формовочных систем в достаточно широком интервале давления (5–400 МПа) показывают прямолинейную зависимость от логарифма давления (см. рис. 9, б), как это следует из известного уравнения А. С. Бережного [22]:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P,$$

где Π — пористость, %; P — давление прессования, МПа; a и b — постоянные (константы).

Согласно этой зависимости, любой геометрической прогрессии в приросте давлений соответствует лишь арифметическая прогрессия в изменении пористости. При этом для прямых 1 и 2 рис. 9, б отмечается существенное различие в константе b , характеризующей способность конкретной формовочной системы уплотняться под давлением. Чем выше константа b , определяемая углом наклона прямых, тем ниже пористость прессовки с ростом давления. Приведенные данные свидетельствуют о значительной эффективности применения пластифицированных ВКВС боксита не только для прессованных, но и для набивных (уплотнение

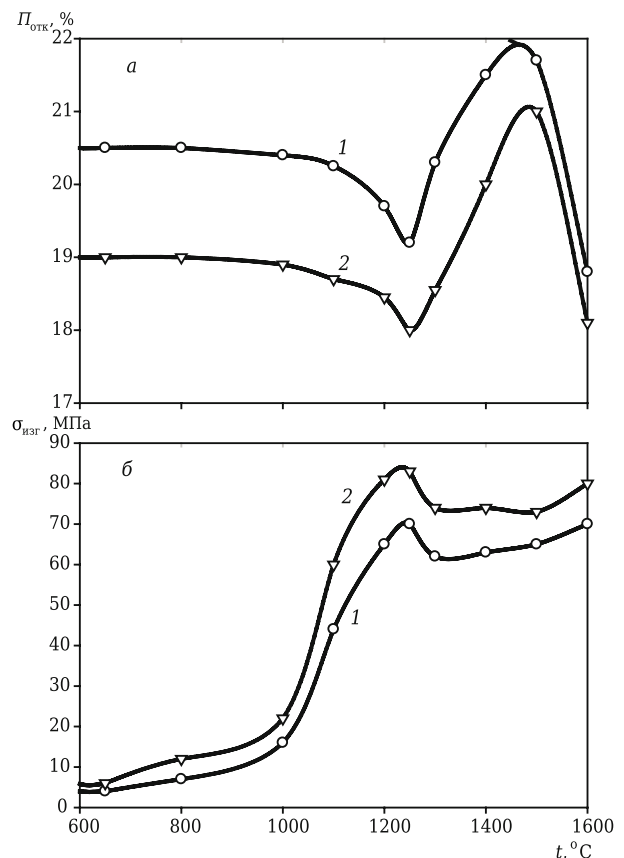


Рис. 10. Влияние температуры обжига t на $\Pi_{\text{отк}}$ (а) и $\sigma_{\text{изг}}$ (б) отливок на основе исходных ВКВС (1) и с добавкой 1 % огнеупорной глины (2)

пневмотрамбованием) керамобетонов. Характерно, что благодаря пониженной P показатели $\sigma_{сж}$ обожженных при 1200 °С образцов, полученных из пластифицированных масс, оказались почти в 2 раза выше по сравнению с исходными — 100 и 55 МПа соответственно [21].

В работах [3, 23, 24] при получении смешанных ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС и корундовых керамобетонов на их основе изучено влияние добавки (1–2 %) огнеупорной часовоярской глины на свойства как ВКВС, так и керамобетонов. Установлено, что введение 1 % добавки огнеупорной глины способствовало повышению седиментационной устойчивости ВКВС и заметному (на 1,5 %) понижению пористости оливок. Разница в пористости сохраняется вплоть до температуры обжига 1500 °С (рис. 10, а). Заметное уменьшение пористости образцов (до 19,0 и 17,8 % для кривых 1 и 2 рис. 10) отмечается в области температур обжига до 1250 °С. При повышении температуры до 1500 °С отмечается значительное увеличение пористости (примерно на 3 %) за счет объемного роста материала в процессе интенсивного мулитообразования. Аналогичные закономерности характерны и для показателей механической прочности обожженных образцов (рис. 10, б).

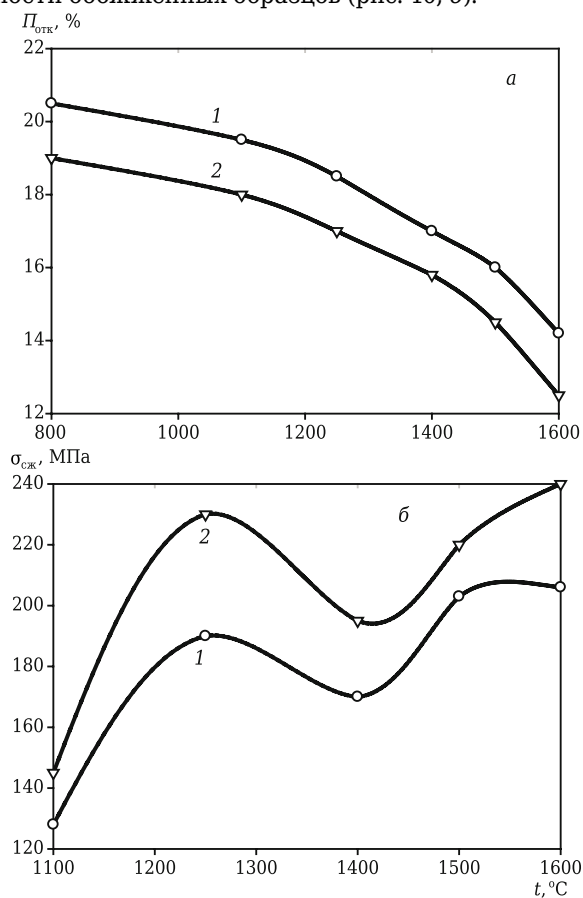


Рис. 11. Влияние температуры обжига t на $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) прессованных под давлением 200 МПа образцов мелкозернистых керамобетонов с содержанием матричной системы 35 % без добавки (1) и с добавкой 1 % огнеупорной глины (2)

В интервале температур обжига 1000–1250 °С отмечается резкий рост $\sigma_{изг}$ (в 3–4 раза) для образцов сравниваемых составов. Интервалу температур интенсивного мулитообразования (1250–1500 °С), сопровождающегося ростом пористости, закономерно соответствует участок падения $\sigma_{изг}$ на 15–25 %. При повышении температуры обжига до 1600 °С отмечается значительное понижение пористости за счет спекания уже замуллитизированного материала. При этом показатели $\sigma_{изг}$ становятся сопоставимыми с величинами для образцов, обожженных при 1250 °С.

Аналогичное влияние добавки огнеупорной глины оказывают и на свойства корундовых керамобетонов, отформованных методом статического прессования [23, 24]. На рис. 11 показано влияние температуры обжига на показатели $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ образцов корундового керамобетона, содержащего 65 % полифракционного заполнителя (0,06–1,5 мм) на основе электрокорунда. При всех температурах обжига образцы с добавкой огнеупорной глины характеризуются пониженной (на 1,5 %) пористостью. Это обуславливает и их повышенную механическую прочность. Максимальная разница (20 %) в показателях $\sigma_{сж}$ отмечается для образцов после обжига при 1250 °С (см. рис. 11, б). Максимального значения $\sigma_{сж}$ достигает после обжига при 1600 °С — 207 и 240 МПа для кривых 1 и 2 на рис. 11, б соответственно. Следует отметить, что достигнутые величины $\sigma_{сж}$ для полученных в настоящей работе корундовых керамобетонов существенно превосходят показатели для высокоглиноземистых керамобетонов на основе ВКВС боксита, содержащих высокодисперсное кварцевое стекло или кварцевый песок, и бокситового заполнителя с размером частиц 0,1–3,0 мм [25]. Показатели $\sigma_{сж}$ образцов этих керамобетонов после обжига при 1250–1400 °С находились в пределах 80–110 МПа [24, рис. 2], что примерно в 1,5 раза ниже по сравнению с $\sigma_{сж}$ аналогичных среднезернистых корундовых керамобетонов [24].

Результаты детальных исследований структурно-механических, реологических свойств огнеупорных пластичных масс на основе ВКВС различного состава опубликованы в работах [3, 26–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к получению как формованных, так и неформованных керамобетонов, основанных на применении ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного, высокоглиноземистого и корундового составов, показана эффективность незначительных добавок глин и каолинов. Добавки могут вводиться в составе как ВКВС, так и формовочных систем при изготовлении керамобетонов. Показано, что добавки глины особенно эффективны при изготовлении монолитных футеровок на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ методом вибропневмотрамбования. Посредством введения

добавок представляется возможность улучшить реотехнологические свойства как исходных ВКВС различного состава, так и матричных систем керамобетонов, формуемых различными методами.

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

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 6. Сопоставительная оценка природных (глины) и искусственных керамических вяжущих (ВКВС) / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 9. — С. 25–31.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 688 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
4. **Grishpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 104–108.
5. **Гришпун, Е. М.** Набивные массы на основе ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
6. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 52, № 5/6. — P. 209–216.
7. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных масс на основе модифицированных ВКВС боксита в желобах доменных печей / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
8. **Гришпун, Е. М.** Перспективы производства и эксплуатации новых видов огнеупоров ОАО «Динур» / Е. М. Гришпун, Л. А. Гороховский, А. М. Карпец [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 100–102.
9. **Гороховский, А. М.** Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур» / А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 15–21.
10. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий производства и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, Л. А. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
12. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
13. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28.
14. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2020. — № 2. — С. 115–125.
15. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
17. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
19. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and technological properties of mixed suspensions of refractory components / Yu. E. Pivinskii, A. I. Natsenko // Refractories. — 1974. — Vol. 15, № 11/12. — P. 710–716.
20. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и технологические свойства смешанных суспензий на основе огнеупорных компонентов / Ю. Е. Пивинский, А. И. Наценко // Огнеупоры. — 1974. — № 11. — С. 49–55.
21. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. General characteristics of the binder systems / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 3, № 11. — P. 673–681.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Общие характеристики вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 12. — С. 1–8.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). 3. Properties of mixed binders in the system of quartz sand HCBS and refractory clay / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 7/8. — P. 315–319.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). 3. Свойства смешанных суспензий в системе ВКВС кварцевого песка – огнеупорная глина / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 8. — С. 22–26.
25. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Study and comparative evaluation of methods for molding silica ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 9/10. — P. 374–379.
26. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Изучение и сопоставительная оценка способов формования кремнеземистых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 10. — С. 6–11.
27. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). The

effect of heat treatment temperature on the strength properties of siliceous ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 7/8. — P. 231–236.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). О влиянии термообработки на прочностные свойства кремнеземистых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 7. — С. 11–16.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Press-Molding of high-alumina ceramic castables. 1. Compaction and properties of matrix systems based on mixed HCBS of composition: bauxite, quartz glass, and commercial alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 220–224.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 1. Уплотнение и свойства матричных систем на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, технический глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 5. — С. 39–44.

20. **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, and their binary mixtures / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 396–402.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 2. Уплотнение и свойства материалов на основе пластифицированных ВКВС боксита, реактивного глинозема и бинарных смесей / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 25–31.

21. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-millite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.

22. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.

23. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд — высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

24. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and preoptics of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.

25. **Pivinskii, Yu. E.** Study of compaction high-alumina ceramoconcretes. 4. The effect of firing temperature on the properties of a matrix system and on ceramoconcrete / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 302–309.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 4. Влияние температуры обжига на свойства матричной системы и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 29–37.

26. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory plastic mixtures based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). 1. Structural and mechanical properties of suspensions (pastes) of refractory clays / Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 125–130.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). I. Структурно-механические свойства суспензий (паст) огнеупорных глин / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 4. — С. 14–19.

27. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). II. Structural and mechanical properties of plasticized HCBS in the system SiO_2 — clay / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 106–110.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). II. Структурно-механические свойства пластифицированных ВКВС в системе SiO_2 — глина / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 3. — С. 17–20.

28. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). III. Structural-mechanical properties of plasticized masses based on bauxite HCBS and characterization of materials derived from them / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 151–156.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). III. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС боксита и некоторые характеристики материалов на их основе / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 4. — С. 18–23.

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

30. **Неверова, Е. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих на основе силикатных материалов для производства керамики / Е. В. Неверова, В. А. Дороганов, С. Станкович // Строительные материалы и изделия. — 2018. — Т. 1, № 3. — С. 11–16. ■

Получено 06.09.20

© Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин, 2020 г.

Д. т. н. **А. В. Хмелёв** (✉)

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

УДК 666.762.11:666.9.022.6

ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОЕ СПЕКАНИЕ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ С ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА TiC–ZrC И РАЗНЫХ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние добавки смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит– β -Si₃N₄–c-BN. Синтезированные порошки β -Si₃N₄ и c-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -Si₃N₄ и c-BN. Спеченный плазменно-искровым способом при 1800 °C твердый раствор TiC–ZrC имеет примерно равную кристаллизацию (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и неоднородную не полностью спекшуюся кристаллическую микроструктуру. Спеченные образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -Si₃N₄, (Ti,Zr)C, твердых растворов Mo,W и W,Mo, β -Zr,Ti, меньшую кристаллизацию c-BN, (Zr,Ti)C, β -Ti,Zr в интервале 1200–1600 °C. Смесь W и Mo способствует формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, примерно округлой формы частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo в металлической фазе, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C. В результате состав со смесью W и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает большие значения физико-механических свойств, трещиностойкость, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °C.

Ключевые слова: муллит– β -Si₃N₄–c-BN–TiC–ZrC, твердые растворы металлических фаз, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение в практическое применение плотных, твердых и ударостойких материалов, в частности на основе различных керамических и керамометаллических составов с добавкой порошка металла или смесей порошков металлов, сопряжены с проблемой уплотнения и укрепления пограничной структуры керамических и металлических частиц [1–5]. При спекании керамических составов данная проблема связана с шириной пограничного слоя, фазовой трансформацией, например c-BN → h-BN в пограничном слое, и его свойствами [1, 3]. В ходе спекания керамометаллических составов указанная проблема обусловлена совокупностью и сложно-

стью процессов (реакций), разнообразностью кристаллических фаз и различиями микроструктур пограничных слоев областей керамических и металлических фаз [4, 5]. Это требует акцентирования внимания на взаимодействиях, механизмах спекания частиц керамических и металлических порошков, формировании микроструктур и развитии свойств пограничных слоев областей керамических и металлических фаз материалов [4, 5]. Процессы и свойства микроструктур пограничных слоев определяют соотношение хрупких и упругих свойств, сопротивление трещинообразованию, значения модуля упругости, ударной вязкости, твердости и, как результат, разрушение или сохранение целостности керамометаллических материалов [1–5].

Образование менее плотного (хрупкого) и более широкого промежуточного слоя h-BN замедляет диффузионные процессы на пограничных участках спекаемых керамических частиц, вызывает неравномерное спекание, охрупчивание пограничной структуры керамических частиц с



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

развитием разных траекторий и длин микротрещин в данной пограничной структуре [1, 3].

В ходе спекания керамометаллического состава разнообразие и сложность происходящих реакций тем выше, чем активнее развито жидкофазное спекание данного состава, например смеси безоксидных компонентов WC и ZrC с добавкой никеля [6]. Так, при растворении WC и ZrC в расплаве никеля образуются твердые растворы металлических фаз разного состава и стехиометрии. Влияние этих фаз на свойства пограничных слоев сильно зависит от процентного содержания в спекаемой смеси конкретного компонента [6]. Реакции в ходе твердофазного спекания керамометаллических составов более простые, в частности при спекании смесей безоксидных компонентов и порошков тугоплавких металлов Mo, Ti и W, где добавка металла частично восстанавливает безоксидные компоненты с превращением Mo, Ti и W в соответствующие безоксидные соединения [4, 5, 7, 8]. Безоксидные соединения Mo и Ti в большей степени уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев областей керамических и металлических фаз, чем безоксидные соединения W [4, 5, 7, 8].

Решением указанных проблем служит получение твердого раствора TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания смеси оксидного и безоксидного порошков [9], а также добавление в спекаемые керамические составы спеченного твердого раствора TiC–ZrC [10]. Однако данные механизмы уплотнения и укрепления структуры пограничных слоев керамических фаз реализуются через твердофазное спекание [9, 10]. Более эффективным решением названных проблем является спекание керамометаллического состава, например ZrC и Mo в интервале 1850–1950 °C при нагрузке прессования ~8 ГПа, в ходе которого развивается эвтектическая реакция благодаря вязкому течению порошка Mo, стимулирующему активную интеркаляцию Mo в структуру ZrC с образованием в основном твердого раствора (Zr,Mo)C [11]. Однако частично формируется кристаллическая фаза MoC, которая является продуктом неполного встраивания Mo в структуру ZrC в ходе частичного твердофазного спекания [11]. В целом данное спекание

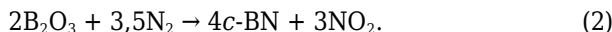
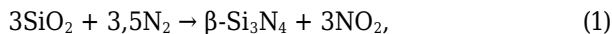
способствует равномерным, полным диффузионным процессам и формированию плотных, узких пограничных слоев на границах спекаемых частиц керамических и металлических порошков в структуре материала [11].

Цель работы — изучение влияния смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания составов с нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит-β-Si₃N₄-с-BN-образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Синтез порошков β-Si₃N₄ и c-BN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием исходных компонентов (табл. 1). Синтез β-Si₃N₄ и c-BN проводили по реакциям:



Спеченный твердый раствор TiC–ZrC получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °C с нагрузкой прессования 70 МПа в течение 5 мин с использованием TiC и ZrC в соотношении, указанном ниже:

Состав.....	60TiC–40ZrC
Масса компонентов (TiC, мол. % / ZrC, мол. %), г на 100 г смеси.....	46,73/53,27
Соотношение TiC/ZrC.....	1/1,14

Спеченный твердый раствор TiC–ZrC измельчали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 30 мин до получения порошка с размерами частиц от 5 до 10 мкм.

Порошки β-Si₃N₄, c-BN и твердого раствора TiC–ZrC со смесью добавок W и Mo, Zr и Ti перемешивали в весовых пропорциях (табл. 2) в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин.

Полученную смесь порошков Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с приготовленными двумя группами смесей порошков: β-Si₃N₄/c-BN/TiC–ZrC/W/Mo и β-Si₃N₄/c-BN/TiC–ZrC/Zr/Ti в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
β-Si ₃ N ₄	SiO ₂ /N ₂	Merck, Германия	99,5
c-BN	B ₂ O ₃ /N ₂	Aldrich, Бельгия	99,0
TiC	TiO ₂ /C	Merck, Германия	99,5/
		/ Aldrich, Бельгия	98,0
ZrC	ZrO ₂ /C	Aldrich, Бельгия/	99,5/
		Aldrich, Бельгия	98,0
W	W	Merck, Германия	99,5
Mo	Mo	Aldrich, Бельгия	99,0
Zr	Zr	Aldrich, Бельгия	99,0
Ti	Ti	Merck, Германия	99,5

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях порошков

Показатели	M20Si ₃ N ₄ 5BN20W20Mo35(60TiC–40ZrC)	M20Si ₃ N ₄ 5BN20Zr20Ti35(60TiC–40ZrC)
Масса компонентов, г на 100 г смеси:		
20 мол. % β-Si ₃ N ₄ / 5 мол. % c-BN / 20 мол. % W / 20 мол. % Mo / 35 мол. % (60TiC–40ZrC)	24,96/1,07/32,63/17,12/24,22	–
20 мол. % β-Si ₃ N ₄ / 5 мол. % c-BN / 20 мол. % Zr / 20 мол. % Ti / 35 мол. % (60TiC–40ZrC)	–	33,12/1,42/21,52/11,36/32,58
Соотношение 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ / β-Si ₃ N ₄ / c-BN / W / Mo / 60TiC–40ZrC, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ / β-Si ₃ N ₄ / c-BN / Zr / Ti / 60TiC–40ZrC	4/93,45/3,06/5,84/4,12	3,02/70,4/4,64/8,8/3,07
* Масса компонентов (3Al ₂ O ₃ /2SiO ₂) составляет 71,8/28,2 на 100 г смеси.		

вакууме (6 Па), с нагрузкой прессования 60 МПа и выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (PANalytical X'Pert PRO) с Cu K_α-излучением, с интервалом сканирования 2θ = 10–60° и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин.

Микроструктуру спеченных образцов, относительную плотность ρ_{отн}, линейную усадку Δl, открытую пористость φ, модуль упругости E, твердость по Виккерсу HV, ударную вязкость K_{Ис} определяли методами, описанными в статье [8]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, β-Si₃N₄ 3,17, c-BN 3,49, h-BN 2,1, W 19,3, Mo 10,28, Zr 6,52, Ti 4,5, TiC 4,93, ZrC 6,73.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков β-Si₃N₄ и c-BN представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами β-Si₃N₄ и c-BN с незначительным количеством менее интенсивных дифракционных максимумов α-Si₃N₄ (рис. 1).

Рентгенограмма спеченного твердого раствора TiC–ZrC представлена почти равноинтенсивными дифракционными максимумами (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, при этом интенсивность дифракционных максимумов (Zr,Ti)C немного больше, чем интенсивность (Ti,Zr)C (рис. 2). В целом это объ-

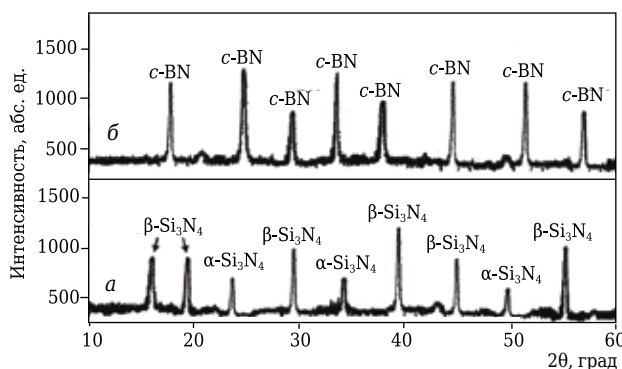


Рис. 1. Фазовый состав порошков β-Si₃N₄ (а) и c-BN (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: β-Si₃N₄ — нитрид кремния; c-BN — кубический нитрид бора

ясняется примерно равным встраиванием (интеркаляцией) катионов Ti⁴⁺ в структуру ZrC и катионов Zr⁴⁺ в структуру TiC, как результат, более полным и примерно схожим структурированием твердых растворов в твердой фазе при нагрузке прессования 70 МПа. Большая развитость структурных процессов формирования кристаллической (Zr,Ti)C-фазы обусловлена интенсивным встраиванием малого катионного радиуса Ti⁴⁺ в плотную (кубическую) структуру ZrC. В свою очередь, структурные процессы образования кристаллической (Ti,Zr)C-фазы менее развиты. Это обусловлено менее активным встраиванием Zr⁴⁺ большего катионного радиуса в плотную (кубическую) структуру TiC. Влияние размеров катионных радиусов Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ пропорционально развитию кристаллических (Zr,Ti)C-, (Ti,Zr)C-фаз и соответствует соотношению TiC и ZrC (см. табл. 2) в отличие от соотношений TiC и ZrC, при которых различие катионных радиусов Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ обратно развитию твердых растворов [10].

Микроструктура спеченного твердого раствора TiC–ZrC кристаллическая, неоднородная и не полностью спекшаяся с наличием пор разных размеров в кристаллической области (Zr,Ti)C, в которой заметны плотно спекшиеся (Ti,Zr)C-частицы с кристаллической областью (Zr,Ti)C (рис. 3). Такая микроструктура объясняется развитой кристаллизацией фазы (Zr,Ti)C (см. рис. 2) и вызванным данным процессом замедлением твердофазного спекания в кристаллической области (Zr,Ti)C, частично на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, менее развитой кристаллической фазой (Ti,Zr)C (см. рис. 2). В результате снижается уплотняющий и укрепляющий эффект частиц (Ti,Zr)C

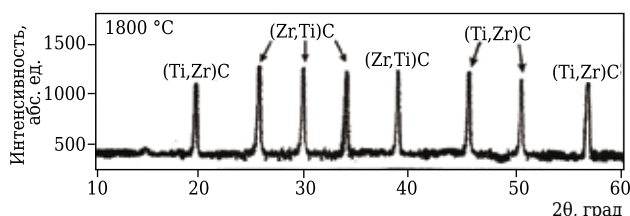


Рис. 2. Фазовый состав твердого раствора TiC–ZrC с соотношением 60TiC–40ZrC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С: (Zr,Ti)C — твердый раствор карбида титана; (Ti,Zr)C — твердый раствор карбида циркония

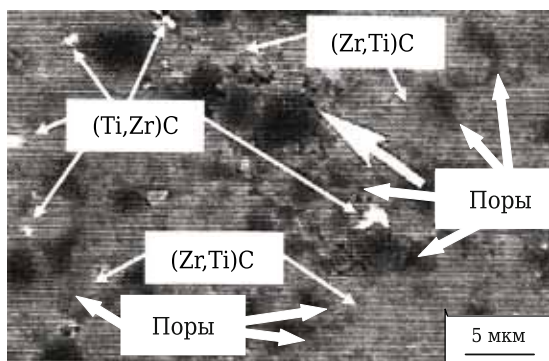


Рис. 3. Микроструктура твердого раствора TiC–ZrC с соотношением 60TiC–40ZrC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °C

на формирующуюся кристаллическую область (Zr,Ti)C, незначительно на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Образование плотно спекшихся частиц (Ti,Zr)C с кристаллической областью (Zr,Ti)C связано с более развитыми диффузионными процессами на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Это объясняется плотной компоновкой спекаемых частиц TiC и ZrC, в результате активнее спекаются данные частицы и уплотняется структура по сравнению с формированием (Zr,Ti)C на пограничных участках спекаемых частиц TiC и ZrC, значительно снижая хрупкость и развивая

упругие свойства на границах кристаллической области (Zr,Ti)C и частиц (Ti,Zr)C.

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C, показан на рис. 4.

Образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 и формированием его стехиометрического состава. В образцах заметна примерно равная кристаллизация $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ до 1400 °C, кристаллическая фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ активнее развивается в интервале 1400–1600 °C. Это объясняется менее плотной (гексагональной) структурой $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в отличие от плотной (кубической) структуры $c\text{-BN}$, способствуя более активной диффузии в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. При этом прирост кристаллических фаз $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ менее интенсивный по сравнению с развитием муллита. Это обусловлено более плотными структурами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ с выраженными в $c\text{-BN}$ ковалентными связями, развитым структурированием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ в твердой фазе. В образцах заметно некоторое формирование $h\text{-BN}$ и связанное с этим уменьшение развития $c\text{-BN}$ в интервале 1400–1600 °C. Это связано с частичной фазовой трансформацией $c\text{-BN} \rightarrow h\text{-BN}$ в твердой фазе. Взаимодействия

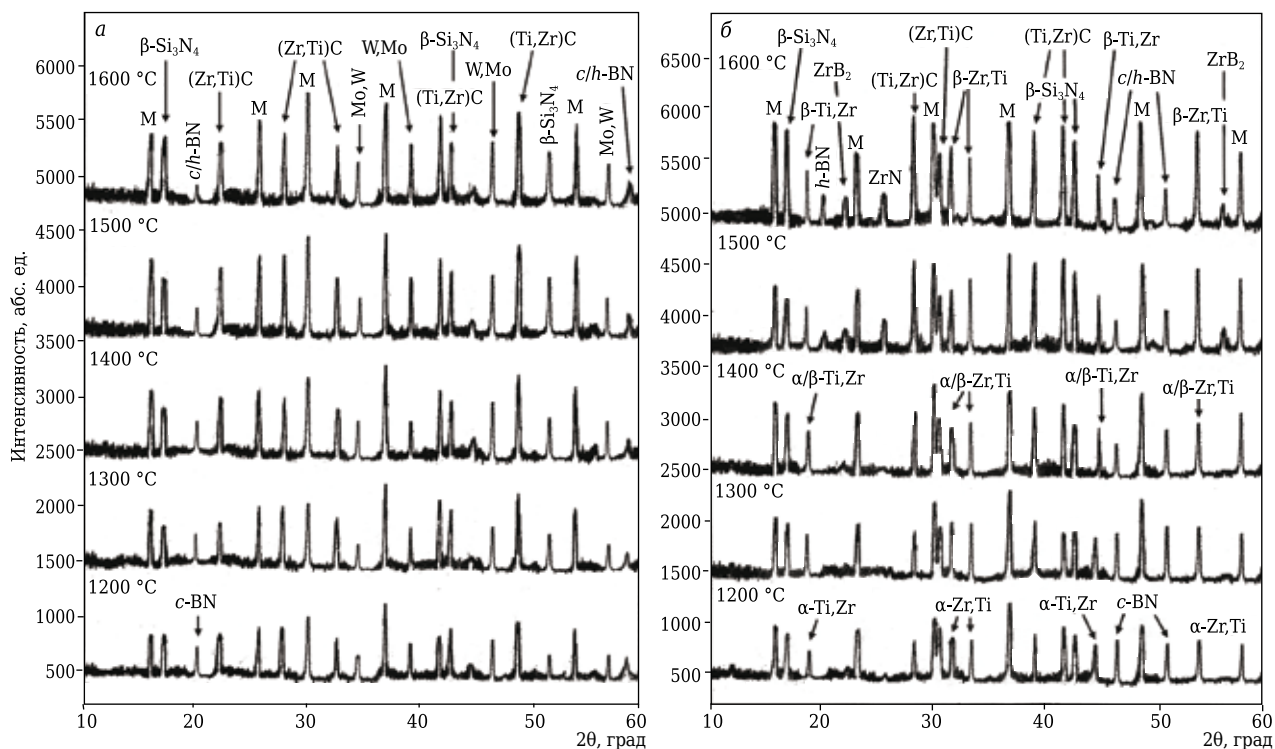


Рис. 4. Фазовый состав образцов составов $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_4\text{5BN}_{20}\text{W}_{20}\text{Mo}_{35}(\text{60TiC–40ZrC})$ (а) и $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_4\text{5BN}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{35}(\text{60TiC–40ZrC})$ (б), спеченных в диапазоне 1200–1600 °C: М — муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — нитрид кремния; $c\text{-BN}$ — кубический нитрид бора; $h\text{-BN}$ — гексагональный нитрид бора; (Zr,Ti)C — твердый раствор карбида титана; (Ti,Zr)C — твердый раствор карбида циркония; $\alpha\text{-Zr,Ti}$ — твердый раствор тетрагонального титана; $\beta\text{-Zr,Ti}$ — твердый раствор кубического титана; $\alpha\text{-Ti,Zr}$ — твердый раствор тетрагонального циркония; $\beta\text{-Ti,Zr}$ — твердый раствор кубического циркония; (Mo,W), (W,Mo) — твердые растворы вольфрама и молибдена; ZrB_2 — диборид циркония; ZrN — нитрид циркония

β - Si_3N_4 и c -BN не наблюдается. На это указывает отсутствие продуктов реакции, в частности химических соединений (кристаллических фаз) и твердых растворов. Как результат, на рентгенограммах образцов не образуются дополнительные и отсутствуют смещения, изменения форм (сужение или расширение) дифракционных максимумов β - Si_3N_4 и c -BN. Таким образом, β - Si_3N_4 не влияет на частичную фазовую трансформацию c -BN $\rightarrow$ h -BN в интервале 1400–1600 °C.

В данных образцах наблюдается различное структурирование твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C с большим приростом кристаллической фазы (Ti,Zr)C в интервале 1200–1600 °C. Более развитое кристаллическое строение (Ti,Zr)C обусловлено более плотной структурой ZrC в составе (Ti, Zr)C, что активнее и полнее стимулирует твердофазное структурирование кристаллической фазы (Ti,Zr)C в отличие от менее интенсивного развития кристаллической фазы (Zr,Ti)C в интервале 1200–1600 °C. В обоих случаях развиваются стабильные твердые растворы, не подверженные распаду в интервале 1200–1600 °C. Таким образом, отсутствует ряд побочных процессов и вызванных ими эффектов в структурах твердых растворов [10].

Одновременно в образце со смесью W и Mo наблюдается развитие стабильных твердых растворов W, Mo и Mo, W в металлической фазе, и прирост данных кристаллических фаз примерно схож в интервале 1200–1600 °C. Это указывает на одинаково активное и равномерное твердофазное растворение W в структуре Mo и наоборот благодаря схожим размерам катионных радиусов W и Mo. В образце отсутствуют фазовые трансформации данных твердых растворов. Эти результаты соответствуют области неограниченной твердофазной растворимости непрерывных твердых растворов в двухфазовой системе равновесия диаграммы W–Mo [12].

В образце со смесью Zr и Ti до 1400 °C наблюдаются менее интенсивные дифракционные максимумы тетрагональных структур твердых растворов α -Zr,Ti и α -Ti,Zr. Это связано с низкой взаимной растворимостью Ti и Zr и слабой кристаллизацией данных кристаллических фаз в твердой фазе. Однако при 1400 °C взаимное растворение этих компонентов возрастает с инициацией образования плотных (кубических) структур твердых растворов β -Zr,Ti и β -Ti,Zr. Развитие β -Zr,Ti больше по сравнению с увеличением β -Ti,Zr. Это объясняется более активным и полным твердофазным растворением Ti в структуре Zr в отличие от обратного процесса благодаря значительно меньшему размеру катионного радиуса Ti по сравнению с Zr. Выше 1400 °C активизируется твердофазное растворение Ti в α/β -Zr,Ti и Zr в α/β -Ti,Zr с насыщением и перестраиванием менее плотных в более плотные структуры твердых растворов кристаллических фаз при нагрузке прессования 60 МПа. Данные процессы способ-

ствуют фазовым трансформациям α -Zr,Ti $\rightarrow$ β -Zr,Ti и α -Ti,Zr $\rightarrow$ β -Ti,Zr. Это соответствует области неограниченной твердофазной растворимости непрерывных твердых растворов в двухфазовой системе равновесия диаграммы Zr–Ti [13]. В результате заметно существенное различие интенсивностей дифракционных максимумов β -Zr,Ti и β -Ti,Zr. Дифракционные максимумы β -Zr,Ti более узкие и интенсивные в отличие от β -Ti,Zr в интервале 1400–1600 °C. Это связано соответственно с большим твердофазным растворением Ti в β -Zr,Ti, чем Zr в β -Ti,Zr и с более развитым твердофазным структурированием β -Zr,Ti. Менее активное развитие β -Ti,Zr связано с взаимодействием кристаллических фаз β -Ti,Zr, β - Si_3N_4 и h -BN с образованием побочных кристаллических фаз ZrB_2 и ZrN разной интенсивности в интервале 1500–1600 °C.

В целом не отмечено взаимодействия муллит-а, β - Si_3N_4 и c -BN со смесями порошков W и Mo, Zr и Ti, а также с их твердыми растворами в интервале 1200–1600 °C.

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 5.

Микроструктура образца со смесью W и Mo более равномерно спекшаяся с меньшими количеством и размерами пор (см. рис. 5, а), чем микроструктура образца со смесью Zr и Ti, частично состоящая из отдельных различно спекшихся агломератов (см. рис. 5, б). Это связано с разным влиянием диффузионных процессов в металлических фазах смесей W и Mo, Zr и Ti на спекание основных компонентов. Микроструктура керамической фазы образца со смесью W и Mo более равномерно и плотно спекшаяся с небольшим количеством пор (см. рис. 5, а₁) в отличие от микроструктуры керамической фазы образца со смесью Zr и Ti, состоящей из отдельных, различно агломерированных областей частиц β - Si_3N_4 , c -BN, (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C и пор больших размеров (см. рис. 5, б₁). Данные особенности микроструктуры обусловлены интенсивными диффузионными процессами в ходе образования β -Zr,Ti в металлической фазе (см. рис. 5, б₃), снижающими активность твердофазного спекания на границах контактов частиц исходных компонентов и усиливающими влияние пограничных слоев h -BN, (Zr,Ti)C на замедление твердофазного спекания частиц. Уменьшение интенсивности твердофазного спекания связано с активной диффузией катионов Ti через менее плотные структуры пограничных слоев h -BN и (Zr,Ti)C с образованием плотной структуры разной ширины промежуточного слоя β -Zr,Ti на границах спекаемых частиц и пограничных участках областей кристаллических фаз, а замедление твердофазного спекания обусловлено образованием промежуточных слоев h -BN, (Zr,Ti)C и β -Zr,Ti на границах спекаемых частиц и пограничных участках областей кристаллических фаз (рис. 6,

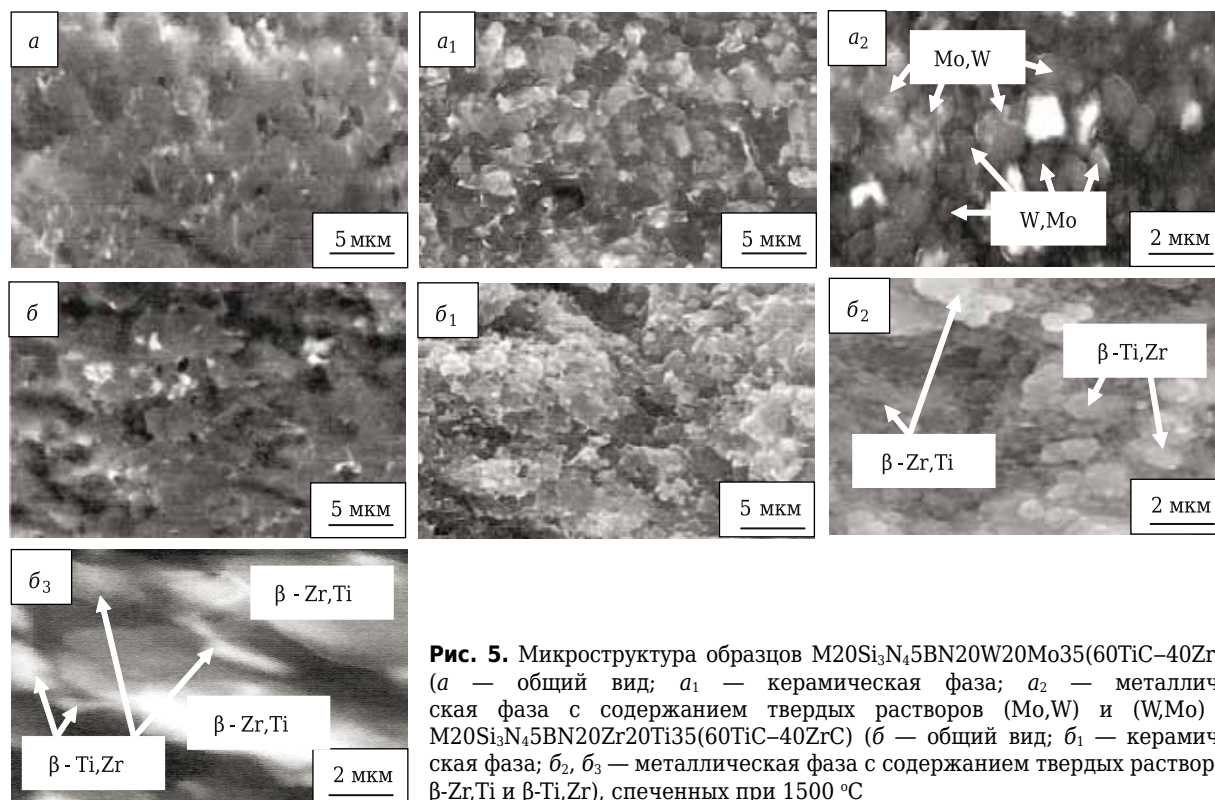


Рис. 5. Микроструктура образцов $M_{20}Si_3N_4B_{20}W_{20}Mo_{35}(60TiC-40ZrC)$ (a — общий вид; a_1 — керамическая фаза; a_2 — металлическая фаза с содержанием твердых растворов (Mo,W) и (W,Mo) и $M_{20}Si_3N_4B_{20}Zr_{20}Ti_{35}(60TiC-40ZrC)$ ($б$ — общий вид; $б_1$ — керамическая фаза; $б_2, б_3$ — металлическая фаза с содержанием твердых растворов $\beta-Zr,Ti$ и $\beta-Ti,Zr$), спеченных при 1500 °C

$б_2-б_5$). Это влияет на развитие спекания состава со смесью Zr и Ti (рис. 7).

Микроструктура металлических фаз, в частности твердых растворов Mo,W и W,Mo , представлена относительно равномерно и плотно спекшимися кристаллическими частицами твердых растворов Mo,W и W,Mo примерно округлой формы с размерами 2–3 мкм (см. рис. 5, a_2). Частицы твердого раствора Mo,W более плотно спекшиеся и немного агломерированы, в отличие от менее спекшихся индивидуальной формы частиц твердого раствора W,Mo , между которыми заметны отдельные поры разных размеров. Это связано с немного меньшим катионным радиусом W по сравнению с Mo, следовательно, более активной диффузией и встраиванием катионов W в структуру Mo. В целом микроструктура твердых растворов Mo,W и W,Mo относительно спекшаяся и плотная, что объясняется равноинтенсивным и полным формированием данных твердых растворов (см. рис. 4, a), стимулирующим равномерное твердофазное спекание данного состава (см. рис. 7).

Микроструктуры металлических фаз $\beta-Ti,Zr$ и $\beta-Zr,Ti$ существенно различаются (см. рис. 5, $б_2, б_3$). Так, микроструктура фазы $\beta-Ti,Zr$ представлена относительно равномерно и плотно спекшимися кристаллическими формированиями $\beta-Ti,Zr$ с размерами 2–3 мкм и отдельными, плотно спекшимися $\beta-Zr,Ti$ с размерами до 3,0–3,5 мкм (см. рис. 5, $б_2$). Однако микроструктура фазы $\beta-Zr,Ti$ состоит из слабо спекшихся, монолитных, плотных кристаллических формирований $\beta-Zr,Ti$

размерами 5–10 мкм и различно спекшихся $\beta-Zr,Ti$ и $\beta-Ti,Zr$ (см. рис. 5, $б_3$). Таким образом, кристаллические формирования $\beta-Zr,Ti$ более твердые структуры по сравнению с $\beta-Ti,Zr$. Такая разница микроструктур объясняется значительно меньшим размером катионного радиуса Ti по сравнению с Zr, что обуславливает более активное и полное твердофазное растворение Ti в структуре $\alpha/\beta-Zr, Ti$ (см. рис. 4, a) по сравнению с менее развитым твердофазным растворением Zr в структуре $\alpha/\beta-Ti,Zr$ (см. рис. 4, $б$).

Размер зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °C, $\rho_{отн}$, Δl в диапазоне 1200–1600 °C, микроструктура границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механические свойства в интервале 1200–1600 °C и фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов со смесью W и Mo, Zr и Ti показаны на рис. 6–10.

Изменение $\rho_{отн}$ и Δl образца со смесью W и Mo равномерное и плавное в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено равноинтенсивной кристаллизацией твердых растворов Mo,W и W,Mo , примерно равным твердофазным структурированием кристаллических фаз $(Zr,Ti)C$ и $(Ti,Zr)C$ (см. рис. 4, a), формированием в целом равномерной, плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 5, a), относительно плотных микроструктур керамической и металлической фаз (см. рис. 5, a_1, a_2), возрастанием спекания порошка твердого раствора $TiC-ZrC$ с заполнением пор в неоднородно спекшейся области $(Zr,Ti)C$ (см. рис. 3) и разви-

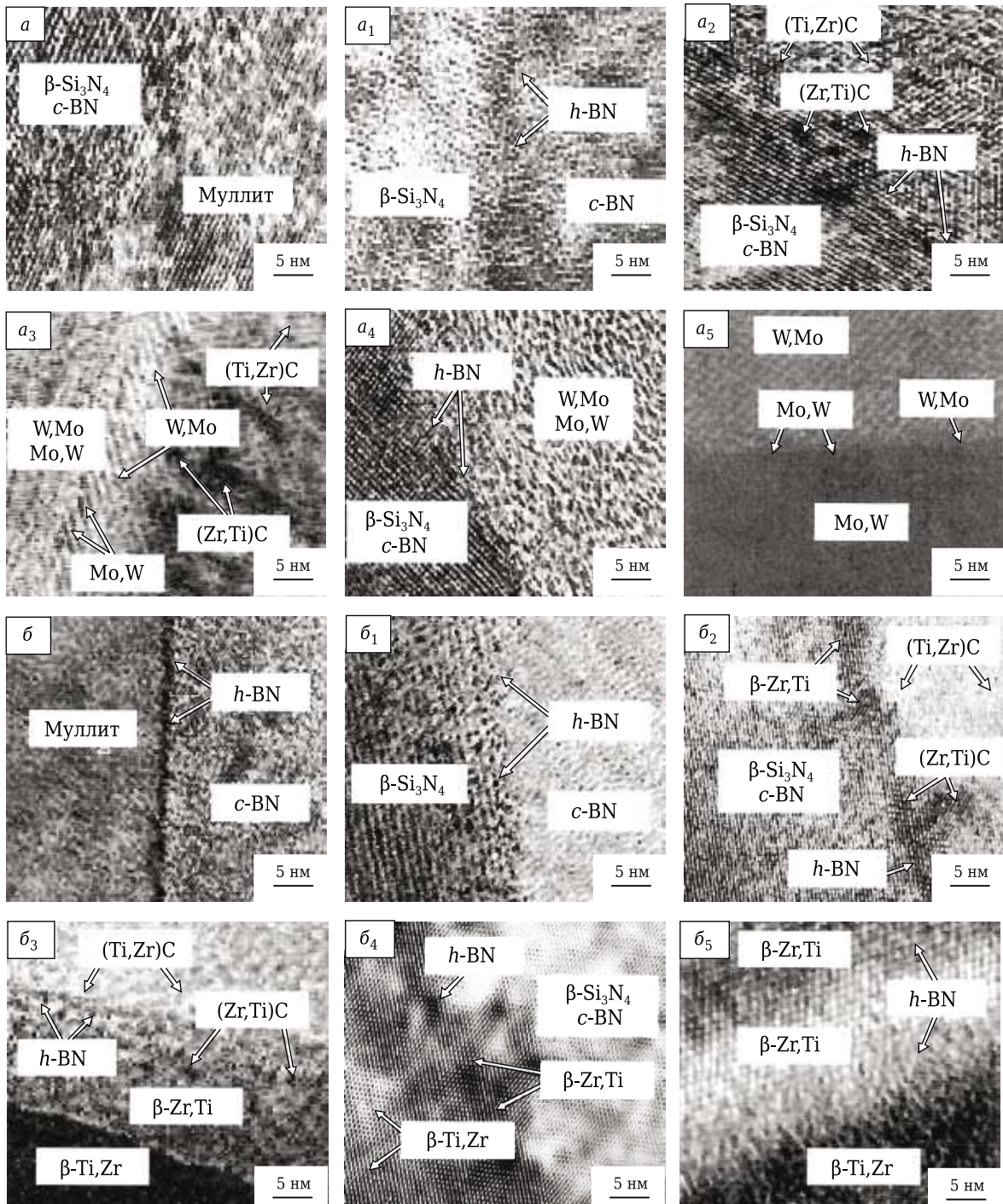


Рис. 6. Микроструктуры границ областей муллита, β - Si_3N_4 , c -BN, $(\text{Ti,Zr})\text{C}$, $(\text{Zr,Ti})\text{C}$, (Mo,W) , (W,Mo) , β -Ti,Zr, β -Zr,Ti образцов $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_{4.5}\text{BN}_{20}\text{W}_{20}\text{Mo}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$ (а-а₅) и $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_{4.5}\text{BN}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$ (б-б₅), спеченных при 1500 °C

тием полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °C (см. рис. 8). Данный образец показывает значения $\rho_{\text{отн}}$ 90 и 91,5 % в диапазоне 1500–1600 °C. Это связано с развитым твердофазным спеканием мелкодисперсных частиц β - Si_3N_4 и c -BN, твердых растворов $(\text{Ti,Zr})\text{C}$, Mo,W и W,Mo , стимулирующих активное и более равномерное заполнение пор в интервале 1500–1600 °C.

Образец со смесью Zr и Ti показывает неоднородный рост $\rho_{\text{отн}}$ и Δl в интервале 1200–1600 °C. Рост спекания состава со смесью Zr и Ti наблюдается до 1400 °C и снижается в диапазоне 1400–1600 °C. Увеличение $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образца до 1400 °C объясняется твердофазным развитием кристаллических фаз α -Zr,Ti, α -Ti,Zr и c -BN (см. рис. 4, б), инициацией спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и формированием относительно по-

лидисперсного состава зерен кристаллических фаз при 1400 °С (см. рис. 8). Уменьшение $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образца в интервале 1400–1600 °С связано с активным твердофазным развитием кристаллической фазы $\beta\text{-Zr,Ti}$ (см. рис. 4, б), формированием в целом неоднородно спекшейся микроструктуры (см. рис. 5, б), различно агломерированной микроструктуры керамической фазы (см. рис. 5, б₁), слабо спекшимися, монокристаллическими формированиями $\beta\text{-Zr,Ti}$ в

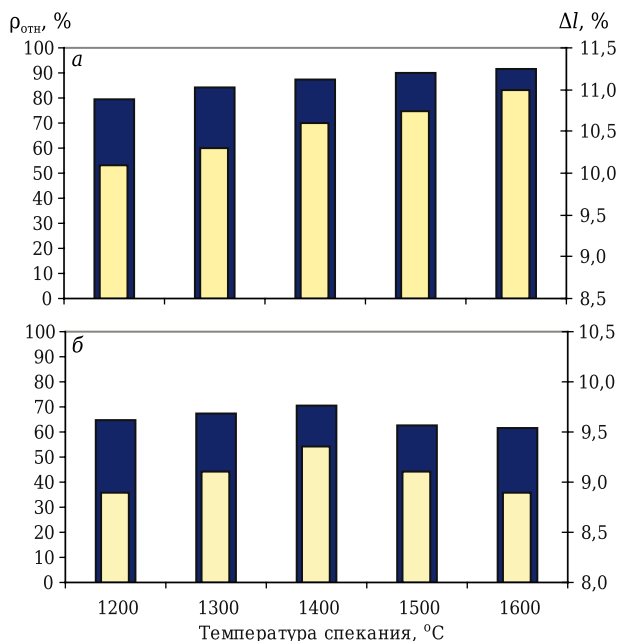


Рис. 7. Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (■) и Δl (□) образцов $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$ (а) и $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$ (б) в интервале 1200–1600 °С

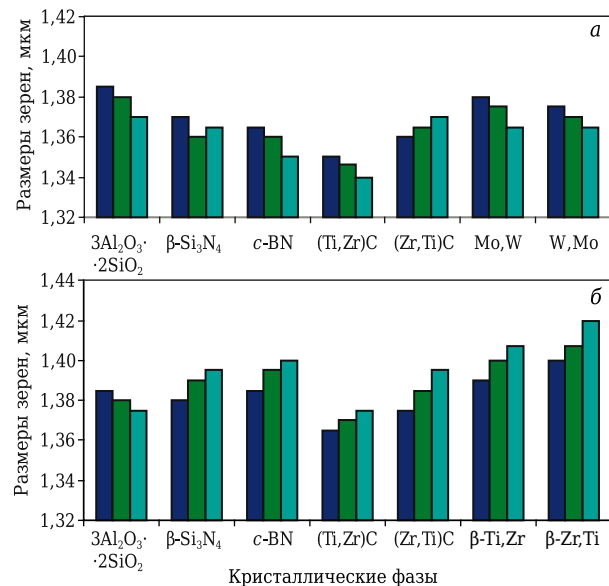


Рис. 8. Размеры зерен кристаллических фаз образцов $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$ (а) и $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$ (б) в интервале 1400–1600 °С: ■ — 1400 °С; ■ — 1500 °С; ■ — 1600 °С

металлической фазе (см. рис. 5, б₃) и развитием монокристаллического состава зерен кристаллических фаз с увеличением размеров зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, c-BN, (Zr,Ti)C, $\beta\text{-Ti,Zr}$, $\beta\text{-Zr,Ti}$ в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 8). Влияние кристаллической фазы $\beta\text{-Zr,Ti}$ на снижение спекания данного состава обусловлено образованием плотной структуры разной ширины промежуточного слоя $\beta\text{-Zr,Ti}$ на пограничных участках спекаемых частиц (см. рис. 6, б₂–б₅), замедляющего диффузию вещества между спекаемыми частицами, заполнение пор и снижающего спекание порошка твердого раствора TiC–ZrC.

Изменение физико-механических свойств образцов соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Рост упругих свойств образца со смесью W и Mo равномерный и интенсивный, что коррелирует с изменением K_{Ic} и HV образца в диапазоне 1200–1600 °С. Прирост K_{Ic} немного больше увеличения HV образца со смесью W и Mo. В целом данные результаты образца со смесью W и Mo обусловлены равноинтенсивным и полным формированием твердых растворов Mo,W и W,Mo (см. рис. 4, а), способствующим развитию равномерно и плотно спек-

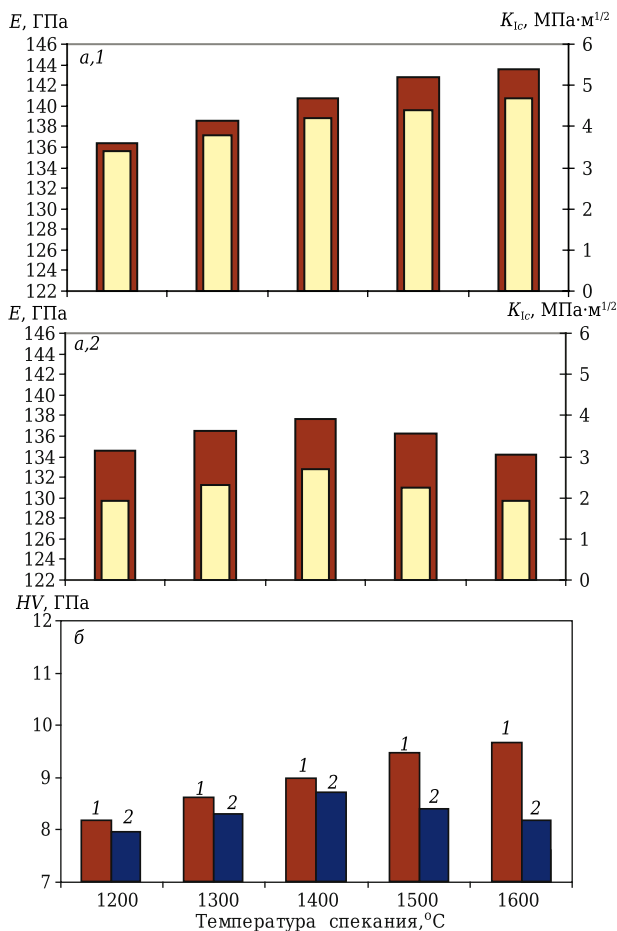


Рис. 9. Изменение E и K_{Ic} (а, ■ и □ соответственно), а также HV (б) образцов $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$ (1) и $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$ (2) в интервале 1200–1600 °С

шейся микроструктуры керамической фазы (см. рис. 5, a_1), образованию относительно равномерно и плотно спекшихся кристаллических частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo примерно округлой формы в металлической фазе (см. рис. 5, a_2), формированию полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), возрастанию спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC с заполнением пор в неоднородно спекшейся области (Zr,Ti)C (см. рис. 3). В результате данных процессов уплотняется и укрепляется граница областей кристаллических фаз и твердых растворов W,Mo и Mo,W со слабо заметными пограничными слоями h -BN (см. рис. 6, a – a_5). При этом пограничные слои твердого раствора W,Mo более узкие с отдельными прерывистыми участками пограничных слоев твердого раствора Mo,W (см. рис. 6, a_3 , a_5). Одновременно пограничные слои твердых растворов W,Mo и Mo,W по-разному укрепляют пограничную структуру областей кристаллических фаз в зависимости от отсутствия или наличия пограничного слоя h -BN. В отсутствие промежуточного слоя h -BN образец показывает значительную трещиностойкость без видимых микротрещин вокруг отпечатка

вдавливания при 1300 °C (см. рис. 10, a). Это обусловлено максимальным укреплением структуры границ областей кристаллических фаз пограничными слоями твердых растворов W,Mo и Mo,W. Однако в присутствии пограничного слоя h -BN в образце заметно распространение микротрещины по относительно извилистой траектории с продвижением на небольшие расстояния с приостановлением продвижения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1500 °C (см. рис. 10, a_1). В данном случае траектории продвижения микротрещины соответственно связаны со смещением (см. рис. 10, a_{1-0}) и на некоторых участках с прерывистой разветвленностью микротрещины, формируя узкие и широкие мостики между микротрещинами, расположенными в поперечном и продольном направлениях относительно распространения микротрещин (см. рис. 10, a_{1-1}). Это обусловлено разными факторами: полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), незначительным охрупчивающим эффектом пограничного слоя h -BN в сочетании с большим укрепляющим влиянием пограничных слоев твердых растворов W,Mo и Mo,W на структуру границ областей кристаллических

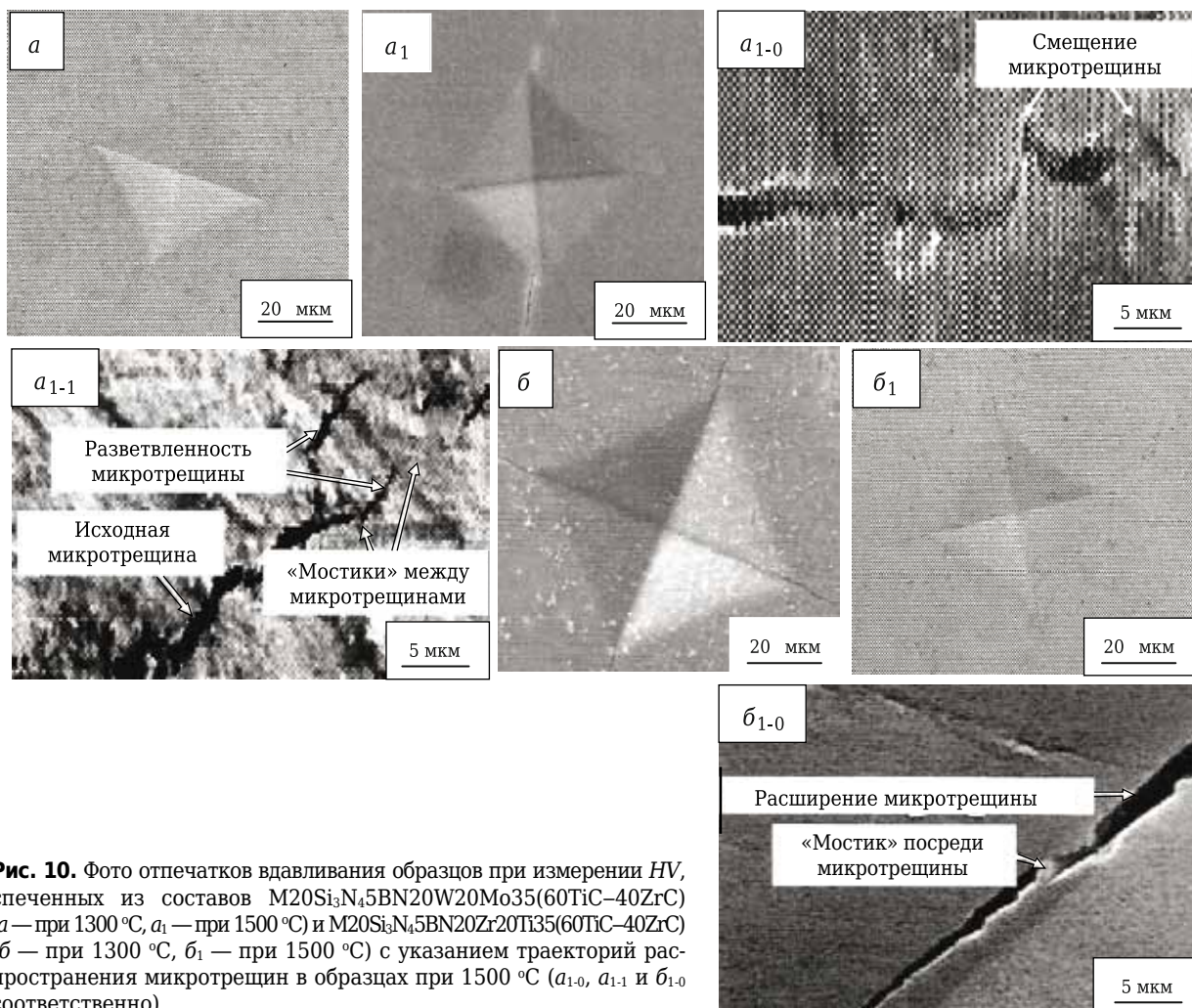


Рис. 10. Фото отпечатков вдавливания образцов при измерении HV , спеченных из составов $M20Si_3N_45BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)$ (a — при 1300 °C, a_1 — при 1500 °C) и $M20Si_3N_45BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)$ ($б$ — при 1300 °C, $б_1$ — при 1500 °C) с указанием траекторий распространения микротрещин в образцах при 1500 °C (a_{1-0} , a_{1-1} и $б_{1-0}$ соответственно)

фаз. Данные процессы обусловлены активным взаимодействием микротрещины с частицами и рассеиванием напряжений впереди распространяющихся микротрещин, нейтрализуя локальные области напряжений вокруг частиц, вдоль которых продвигаются микротрещины. Механизмы укрепления пограничной структуры, в частности прерывистая разветвленность микротрещины с образованием мостиков между микротрещинами при 1500 °C придает большую жесткость и упругие свойства пограничной структуре твердых растворов W,Mo и Mo,W улучшает сопротивление образца действию внешней нагрузки. Это объясняет немного больший прирост K_{Ic} по сравнению с увеличением HV образца со смесью W и Mo.

Образец со смесью Zr и Ti показывает неоднородное развитие физико-механических свойств, в частности плавное увеличение до 1400 °C и активное уменьшение в интервале 1400–1600 °C. Плавное увеличение физико-механических свойств связано с формированием α -Zr,Ti, α -Ti,Zr, укрепляющим эффектом в ходе фазового перехода менее плотных (тетрагональных) структур данных твердых растворов в более плотные (кубические) структуры β -Zr,Ti, β -Ti,Zr и кристаллического c-BN в твердой фазе (см. рис. 4, б), инициацией спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и относительно полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при 1400 °C (см. рис. 8). Как результат, повышается трещиностойкость данного образца с извилистой траекторией распространения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1300 °C (см. рис. 10, б), наиболее укрепляющей пограничную структуру и в целом структуру образца. Однако активное уменьшение физико-механических свойств объясняется интенсивным твердофазным образованием кристаллической фазы β -Zr,Ti (см. рис. 4, б), вызывающим формирование слабо спекшихся, монолитных и плотных кристаллических формирований β -Zr,Ti (см. рис. 5, б₃), значительный рост зерен β -Si₃N₄, c-BN, β -Ti,Zr и β -Zr,Ti с развитием монодисперсного состава зерен кристаллических фаз и снижением спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC в интервале 1400–1600 °C (см. рис. 8). В результате активно образуются отдель-

ный пограничный слой β -Zr,Ti плотной структуры и разной ширины, различно спекшиеся пограничные слои h-BN и β -Zr,Ti на границах областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б₂–б₅). Менее плотный пограничный слой h-BN вызывает локальные напряжения, существенное охрупчивание в пограничном слое h-BN и на границах промежуточных слоев h-BN и β -Zr,Ti, инициируя образование микротрещин на данных участках. Как результат, снижается уплотнение и укрепление границ областей безоксидных кристаллических фаз. Данные процессы наиболее активны в случае широких пограничных слоев h-BN (см. рис. 6, б₃, б₅), влияние которых в определенной степени усиливает менее плотно спекшаяся область (Zr,Ti)C (см. рис. 6, б₃). В результате значительно снижается трещиностойкость данного образца с прямолинейной траекторией распространения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1500 °C (см. рис. 10, б₁). При этом наблюдается расширение микротрещины в направлении от границ промежуточных слоев h-BN и β -Zr,Ti, т. е. мест локализации микротрещин, к областям безоксидных кристаллических фаз с расположенным в продольном направлении мостиком относительно распространения микротрещины (см. рис. 10, б_{1,0}). Более узкая часть микротрещины связана с продвижением ее через менее широкие пограничные слои h-BN и β -Zr,Ti (см. рис. 6, б₂, б₄), а расширение микротрещины вызвано ее распространением через более широкие пограничные слои h-BN и β -Zr,Ti (см. рис. 6, б₃, б₅). Такой результат обусловлен разным развитием этих процессов на границах промежуточных слоев h-BN и β -Zr,Ti. Таким образом, данный мостик посреди микротрещины не замедляет, а ускоряет продвижение микротрещины (см. рис. 10, б_{1,0}) и является местом инициации хрупкости на границах широких промежуточных слоев h-BN, β -Zr,Ti и областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б₃, б₅). Такое распространение микротрещины обусловлено слабым и неравномерным взаимодействием микротрещины с частицами, неоднородным рассеиванием напряжений впереди продвигающихся микротрещин. В целом указанные процессы вызывают активное развитие хрупких и снижение упругих свойств структуры разной ширины пограничных слоев h-BN, β -Zr,Ti и областей безоксидных кристаллических фаз с уменьшением сопротивления образца действию внешней нагрузки.

Результаты линейной корреляции E и K_{Ic} спеченных образцов показаны на рис. 11. При сравнении показателей величины R^2 образцов со смесью W и Mo, Zr и Ti заметно незначительное различие данной величины (~0,01), которая больше в образце со смесью W и Mo. Одновременно отклонение линейной прямой относительно значений E и K_{Ic} образца со смесью W и Mo меньше по сравнению со смесью Zr и Ti в интервале 1200–1600 °C. Расположение линейных пря-

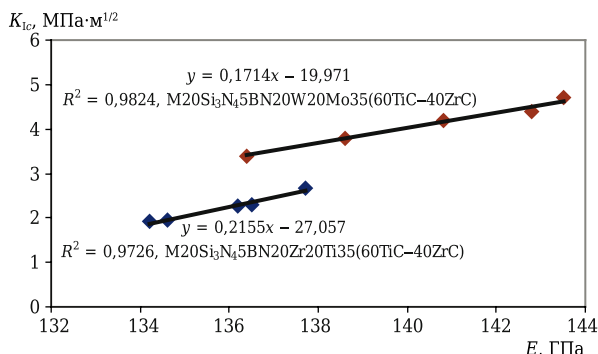


Рис. 11. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

мых образцов относительно друг друга примерно схоже в интервале 1200–1600 °С.

Корреляция значений свойств образца со смесью W и Mo относительно линейной прямой более точная в интервале 1200–1400 °С по сравнению с менее точной корреляцией значений свойств при 1500 и 1600 °С. Данный результат до 1400 °С обусловлен стабильностью кристаллической фазы *c*-BN, равноинтенсивной и полной кристаллизацией твердых растворов Mo,W и W,Mo, примерно равной кристаллизацией (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C (см. рис. 4, а). Отклонение линейной прямой относительно значений свойств при 1500 и 1600 °С вызвано частичной фазовой трансформацией *c*-BN → *h*-BN, меньшим структурированием и развитием (Zr,Ti)C по сравнению с более активным приростом (Ti,Zr)C (см. рис. 4, а). Данное искажение корреляций значений свойств относительно линейной прямой незначительно влияет на показатель величины R^2 образца. Это объясняется равномерно и плотно спекшейся микроструктурой керамической фазы (см. рис. 5, а₁), относительно равномерно и плотно спекшимися кристаллическими, примерно округлой формы частицами твердых растворов Mo,W и W,Mo (см. рис. 5, а₂), возрастанием спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), как результат, существенным укреплением границы областей кристаллических фаз с тонким пограничным слоем *h*-BN (см. рис. 6, а₁, а₂, а₄) и более узким промежуточным слоем твердого раствора W,Mo, содержащим отдельные прерывистые участки пограничного слоя твердого раствора Mo,W (см. рис. 6, а₃, а₅), упрочняющие структуру через механизмы, развивающиеся в ходе распространяющихся микротрещин (см. рис. 10, а₁₋₀, а₁₋₁). Данные процессы повышают корреляционную точность значений E и K_{Ic} образца.

Отклонение линейной прямой относительно значений свойств образца со смесью Zr и Ti немного больше в интервале 1200–1400 °С в отличие от меньшего нарушения корреляции значений свойств относительно линейной прямой при 1500 и 1600 °С. Корреляционная точность значений свойств относительно линейной прямой до 1400 °С разная — больше при 1200 и 1300 °С, немного меньше при 1400 °С. С одной стороны, это связано с отсутствием фазовых трансформаций кристаллических фаз до 1400 °С, а с другой стороны, объясняется инициацией фазовых переходов при 1400 °С, в частности *c*-BN → *h*-BN, α -Zr,Ti → β -Zr,Ti, α -Ti,Zr → β -Ti,Zr в твердой фазе (см. рис. 4, б), не влияющих на развитие физико-механических свойств (см. рис. 9). Это связано с относительно полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при 1400 °С (см. рис. 8). Корреляция значений свойств относительно линейной прямой при 1500 °С немного больше, чем при 1600 °С. В целом это объясняется развиты-

ми кристаллическими фазами β -Si₃N₄, (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и β -Zr,Ti (см. рис. 4, б), разным приростом зерен кристаллических фаз в монодисперсном составе зерен образца, который наименьший у зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C (см. рис. 8), наличием узких пограничных слоев *h*-BN и β -Zr,Ti (см. рис. 6, б–б₂, б₄), неоднородным расширением микротрещины через разной ширины промежуточные слои *h*-BN и β -Zr,Ti (см. рис. 10, б₁₋₀). Снижение корреляционной точности значений E и K_{Ic} относительно линейной прямой при 1600 °С вызвано возрастающим фазовым переходом *c*-BN → *h*-BN, образующимися побочными кристаллическими фазами ZrB₂ и ZrN (см. рис. 4, б), формированием более монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), образованием широких пограничных слоев *h*-BN и β -Zr,Ti с развитием микротрещин и возрастанием охрупчивания на границах данных промежуточных слоев образца (см. рис. 6, б₃, б₅).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, Δl , физико-механические свойства, линейную корреляцию E и K_{Ic} образцов муллит- β -Si₃N₄-*c*-BN.

Синтезированные порошки β -Si₃N₄ и *c*-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -Si₃N₄ и *c*-BN. Спеченный при 1800 °С плазменно-искровым способом твердый раствор TiC–ZrC показывает примерно равную кристаллизацию (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и неоднородно спекшуюся кристаллическую микроструктуру.

Спеченные образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -Si₃N₄, (Ti,Zr)C, твердых растворов Mo,W и W,Mo, β -Zr,Ti, меньшую кристаллизацию *c*-BN, (Zr,Ti)C, β -Ti,Zr в интервале 1200–1600 °С. Смесью W и Mo способствует формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, примерно округлой формы частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo в металлической фазе, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °С. В результате состав со смесью W и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает большие значения физико-механических свойств, трещиностойкость и линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °С.

Библиографический список

1. Hotta, M. Densification and microstructure of Al₂O₃-*c*-BN composites prepared spark plasma sintering / M. Hotta, T.

Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.

2. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark plasma sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiCN}$ nanocomposites / D. Chakravarty, G. Sundararajan // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

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

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

4. **Vedant, R.** Development of $\text{ZrB}_2\text{-B}_4\text{C-Mo}$ ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National institute of technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.

5. **Balaji, V. S.** Densification and microstructural studies of titanium – boron carbide (B_4C) powder mixture during spark plasma sintering / V. S. Balaji, S. Kumaran // Pow. Techn. — 2014. — Vol. 264, № 4. — P. 536–540.

6. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC-Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // Eng. Mat. — 2014. — Vol. 591, № 3. — P. 75–78.

7. **Anupam, P.** Development of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ti}$ by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / P. Anupam, M. Ragini, K. Nagarajan // J. Ceram. Soc. Jap. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.

8. **Hmelov, A. V.** Development of oxide-free oxide materials under spark-plasma sintering conditions of a mixture of oxide-free components and various metal powder additives / A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 73–81.

Хмелёв, А. В. Разработка оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и добавки различного порошка металла / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 18–24.

9. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-ZrC ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.

Хмелёв, А. В. Получение муллит-TiC-ZrC керамических материалов плазменно-искровым методом и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 36–41.

10. **Hmelov, A. V.** Strengthening oxide-oxide-free materials by incorporation of TiC-ZrC solid solutions into their structure during spark plasma sintering of initial powder mixtures under high compression load / A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 486–494.

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

11. **Yung, D.-L.** Ultra high-pressure spark plasma sintered ZrC-Mo and ZrC-TiC composites / D.-L. Yung, S. Cygan, M. Antonov, L. Jaworska // Inter. J. Ref. Met. Hard Mater. — 2016. — Vol. 61, № 2. — P. 201–206.

12. **Predel, B.** Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloy's of Landolt-Bornstein — group IV physical chemistry / B. Predel // Springer Materials. — 1997. — Vol. 5. — P. 1, 2. ■

Получено 25.08.20
© А. В. Хмелёв, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IX Межвузовская конференция-конкурс «Физическая химия — основа новых технологий и материалов»

18 ноября 2020 г., Санкт-Петербург (издание включено в РИНЦ)

IX Межвузовская конференция-конкурс имени чл. корр. АН СССР А. А. Яковкина «Физическая химия — основа новых технологий и материалов» на лучшую научную работу студентов, обучающихся по химическим, химико-технологическим, биотехнологическим, биомедицинским, материаловедческим направлениям и специальностям имеет статус конференции-конкурса студентов высших учебных заведений России с международным участием.

Научные работы, представляемые на конкурс, должны быть экспериментального или теоретического характера в рамках тематики конкурса и соответствовать следующим секциям:



Секция 1. Физико-химические аспекты разработки новых технологий

Секция 2. Физическая химия в конструировании, синтезе и анализе материалов

Секция 3. Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии

Секция 4. Физико-химические аспекты развития зеленой энергетики

Секция 5. Физико-химические аспекты безопасности атомной энергетики



При обращении к организаторам мероприятия обязательно ссылайтесь на сайт «Конференции.ru» как на источник информации. Последний день подачи заявки — 31 октября 2020 г.

Контактная информация: Еникеева Мария Олеговна <https://yakovkin.technolog.edu.ru/>

Эл. почта: yakovkin@technolog.edu.ru

Д. Т. Н. Д. А. Иванов (✉)

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия, Россия

УДК 666.762.091

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ К КОНЦЕНТРАТОРУ НАПРЯЖЕНИЙ

Предложен метод определения термостойкости керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений, контролирующему разрушение при термическом нагружении. Для этого призматический образец со специально созданным надрезом (концентратором напряжений), термоциклировали в режиме нагрев при 850 °С – охлаждение струей воды (20 °С). Хладагент подавали в вершину надреза горячего образца (методика локального термоудара (ЛТ)). По методике ЛТ изучали термостойкость 3 типов керамик: α -Al₂O₃ (тип 1), α -Al₂O₃ – н. к. β -SiC (20 об. %) (тип 2) и t -ZrO₂, частично стабилизированный Y₂O₃ (3,5 мол. %) (тип 3). Максимальной термостойкостью обладает керамика 2-го типа, наименьшей термостойкостью — керамика 3-го типа, керамика 1-го типа занимает промежуточное положение в ряду изучаемых материалов, что связано с особенностью формирования и распределения термических дефектов в структуре этих керамик в результате ЛТ. Достоинством методики ЛТ является однозначная воспроизводимость результатов определения термостойкости (R_T) в пределах испытываемой выборки образцов (погрешность измерения составляла 3–5 %).

Ключевые слова: термоциклирование, критерии термостойкости, трещиностойкость, алюмооксидная керамика, $t \rightarrow t$ фазовый переход, нитевидные кристаллы SiC.

ВВЕДЕНИЕ

Ресурс керамических материалов, используемых в условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения, а также при резких колебаниях температуры в процессе эксплуатации главным образом определяется их стойкостью к термическому удару. Наблюдаемое при этом неравномерное температурное поле в объеме керамического изделия служит причиной его разрушения, если уровень возникающих термических напряжений превышает предел прочности изделия [1–4]. Эта проблема является очень важной, например, для огнеупорных материалов, используемых в конструкции высокотемпературных установок и агрегатов [5].

При разработке керамики для высокотемпературного применения, характеризующейся определенным составом и структурой, весьма важной является оценка ее термостойкости с использованием экспериментальных методик для прогнозирования поведения получаемого ма-

териала в рабочих условиях. Перспективными среди них считаются методики, позволяющие описывать способность структуры керамики сопротивляться развитию трещины, возникающей вследствие термоудара [6, 7].

В работе [8] описан методический подход, позволяющий определить сопротивление структуры керамического материала инициированию трещин на его критических дефектах при воздействии термических напряжений в рамках концепций линейной механики разрушения. Термоудару подвергали призматический образец, содержащий надрез — специально созданный концентратор напряжений, моделирующий структурный дефект, контролирующий разрушение при термическом нагружении.

Характеристикой термостойкости R_T служила величина относительной потери трещиностойкости образца после термоудара, %:

$$R_T = (1 - K_{Ic}^T / K_{Ic}) \cdot 100, \quad (1)$$

где K_{Ic} и K_{Ic}^T — критические коэффициенты интенсивности напряжений образцов до и после термоудара соответственно.

Достоинством данной методики является чрезвычайно малое рассеяние получаемых характеристик термостойкости в пределах изучаемой выборки образцов благодаря однознач-



Д. А. Иванов
E-mail: dali_888@mail.ru

но воспроизводимым геометрической форме надреза, его длине и ориентации, а также при условии отсутствия наведенных микродефектов у вершины надреза. Кроме того, такой методический подход делает возможным нивелировать роль так называемого масштабного фактора. Это связано с тем, что разрушение при термоударе крупногабаритного изделия, содержащего случайный критический дефект, контролирующей разрушение, и малого опытного образца со специально созданным надрезом будет происходить при сопоставимых значениях K_{Ic} на критическом дефекте и у вершины надреза.

В рамках данной концепции известен также критериальный подход к оценке термостойкости керамики [9]:

$$R_c = \sigma_n / \sigma, \quad (2)$$

где σ_n — предел прочности при изгибе образца с надрезом; σ — предел прочности при изгибе образца, не содержащего надреза.

Критерий R_c служит показателем чувствительности структуры материала к надрезу, который рассматривается как концентратор напряжений, на котором предполагается иницирование и развитие термической трещины. Чем больше величина отношения (2), тем менее чувствительна структура материала к надрезу — концентратору напряжений, тем выше его термостойкость. Критерий R_c не может превышать 1 при измерениях в термоупругой области, а его значение, равное 1, определяет полную нечувствительность структуры керамики к созданному концентратору напряжений.

Установлено, например, что для керамики на основе нитрида кремния величина R_c составляла от 0,2 до 0,58 в интервале 20–1400 °С [10], что указывает на возможность релаксации термических напряжений при повышении температуры благодаря проявлению микропластичности межзеренных границ.

Следует отметить, что в общем случае изучение температурной зависимости критерия R_c может установить температурные области, в которых керамика наиболее уязвима к воздействию термических напряжений или способна к их релаксации.

В настоящей статье приведены результаты исследования термостойкости различных керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В развитие методики [8] характеристику термостойкости R_T определяли путем испытания призматических образцов, содержащих сложнопрофильный надрез (рис. 1), с использованием специального устройства (рис. 2), выполненного из жаростойкого сплава [11].

С этой целью призматический образец с надрезом 5 фиксировали в конических отверстиях 3. Для этого оттягивали за курок 9 стержень 6, соединенный с подвижным подпружиненным цилиндром 1. При этом пружина 7, удерживаемая заглушкой 8, сжимается. Через сквозную прорезь 17 подавали испытуемый образец в промежуток между коническими отверстиями 3 подвижного 1 и жестко закрепленного 2 цилиндров, затем отпускали курок 9 стержня 6. Тогда пружина 7 частично разжимается, передавая заданное усилие через цилиндр 1 к торцу испытуемого образца. Так образец надежно и быстро устанавливается в опоре.

Далее, путем продольного перемещения за рукоятку 10 алюминиевого радиатора 11 по направляющему желобу 12 производили ввод трубы 4 с размещенным в ней образцом в опоре в печное пространство через штуцер 13 в отверстие 14 в стенке печи 15, предварительно разогретой до заданной температуры испытания 850 °С.

После 15-мин изотермической выдержки (для выравнивания температуры образца и печного пространства) трубу выводили из печного пространства так, чтобы вершина надреза образца находилась под срезом сопла 16, через который подавали струю воды температурой 20 °С под давлением 5 атм (0,5 МПа). Охлажденный

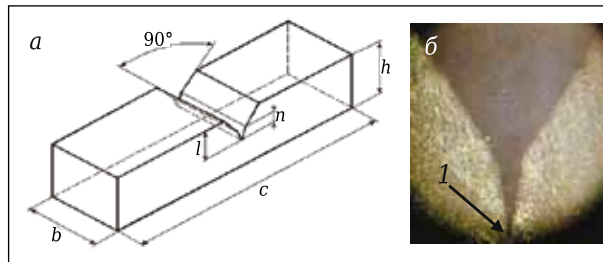


Рис. 1. Вид образца с надрезом для испытаний на термостойкость ($l = 0,5 \times h$, $n = 0,5$ мм, $b = 8$ мм, $h = 5$ мм, $c = 40$ мм) (а) и радиус кривизны вершины надреза (1) в спеченном образце 8 мкм (б)

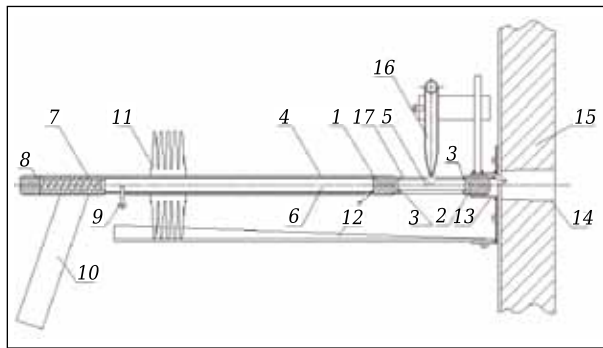


Рис. 2. Схема устройства для термоциклирования призматических образцов: 1 — подвижный цилиндр; 2 — жестко закрепленный цилиндр; 3 — конические отверстия; 4 — труба; 5 — призматический образец с надрезом; 6 — стержень; 7 — пружина; 8 — заглушка; 9 — курок; 10 — рукоятка; 11 — радиатор; 12 — направляющий желоб; 13 — штуцер; 14 — отверстие в стенке (15) печи; 16 — сопло; 17 — сквозная прорезь

образец вынимали из опоры оттяжкой за курок 9 стержня 6, ослабляя его прижим пружиной (7).

Таким образом производили термоциклирование в режиме: нагрев на воздухе при 850 °С – охлаждение струей холодной воды (20 °С).

Следует отметить, что предложенная геометрическая форма сложнопрофильного надреза создавала условия для свободного натекания струи хладагента к вершине этого надреза, обеспечивая теплоотвод из данной локальной области для возникновения термонапряженного состояния. Можно сказать, что в этом случае у вершины надреза реализуется локальный термоудар. Поэтому описанную методику испытания керамических образцов на термостойкость предложено называть методикой локального термоудара (ЛТ).

Указанный надрез в спеченном образце может быть получен путем предварительной запрессовки закладного элемента — клина соответствующего профиля в сырой образец [12] либо в результате механической обработки спеченного образца с использованием алмазного инструмента [13]. Радиус кривизны вершины надреза составлял ~ 8 мкм.

Также важным аспектом в методике ЛТ является инициирование термических дефектов исключительно в области при вершине надреза, как главного концентратора напряжений в структуре керамики. Это дает возможность добиться однозначной воспроизводимости результатов определения термостойкости для испытуемой выборки образцов (в пределах погрешности измерения K_{Ic} и K_{Ic}^T составляющей 3–5 %).

Для расчета характеристики термостойкости R_T использовали параметры K_{Ic} и K_{Ic}^T призматических образцов со сложнопрофильным надрезом, являющиеся средним арифметическим значением результатов испытаний выборки из шести образцов.

Критерий термостойкости R_c рассчитывали после испытаний на 3-точечный изгиб призматических образцов прямоугольного сечения 7×8×50 мм с боковым надрезом длиной 0,5 от высоты и без надреза. Радиус кривизны вершины надреза составлял 50 мкм. Такой надрез создавали путем прорезания спеченных образцов алмазным кругом толщиной 0,1 мм. Испытание проводили на установке TIRATEST-2300 (Германия) при скорости перемещения траверсы нагружающего устройства 0,15 мм/мин (условие статического нагружения).

В рамках данной работы предложено также рассчитывать новый критерий термостойкости:

$$R_y = a_n/a, \quad (3)$$

где a_n — предел прочности при ударном изгибе образца с надрезом; a — предел прочности при ударном изгибе образца без надреза.

В отличие от критерия R_c , предложенный критерий R_y служит показателем чувствительности структуры материала к надрезу при приложении

ударной нагрузки (чем выше R_y , тем менее чувствительна структура материала к надрезу, тем выше его термостойкость). Можно предположить, что в этом случае увеличение скорости приложения нагрузки, по сравнению со статическим нагружением при определении R_c , делает ее сопоставимой со скоростью воздействия термических напряжений в реальных условиях термоудара.

Показатели предела прочности при ударном изгибе получали в результате испытания призматических образцов 10×10×55 мм на маятниковом копре Zwick HIT50P (Германия), расстояние между опорами 40 мм, скорость ножа маятника в момент удара составляла ~ 7 м/с. Боковой надрез в этих образцах вводили на глубину 2 мм прорезанием алмазным кругом толщиной 0,1 мм (радиус кривизны вершины надреза составлял 50 мкм).

По предложенной методике ЛТ испытывали три типа керамических материалов: алюмооксидную керамику, полученную горячим прессованием (ГП: 1750 °С, 10 МПа, 30 мин) мелкодисперсного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ мас. \% MgO}$ (порошок А) с размерами частиц 1–5 мкм (тип 1); композиционную керамику, структура которой представлена алюмооксидной матрицей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из порошка А), армированной нитевидными кристаллами (н. к.) $\beta\text{-SiC}$ (длиной 12–200 мкм, диаметром 0,3–3,0 мкм) при содержании 20 об. %, полученную ГП (1750 °С, 30 МПа, 30 мин) (тип 2); керамику из диоксида циркония тетрагональной модификации ($t\text{-ZrO}_2$, частично стабилизированный 3,5 мол. % Y_2O_3), спеченную на воздухе (1500 °С, 60 мин) (тип 3). Структура данных материалов показана на рис. 3.

Изображение структуры керамических материалов 1-го и 3-го типов получены на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония) со шлифов после термического травления, а 2-го типа — на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 (Нидерланды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рассчитанным критериям R_c и R_y (табл. 1) максимальной термостойкостью должен обладать керамический материал 2-го типа, что совпадает с результатами определения его термической стойкости по методике ЛТ (табл. 2, рис. 4).

Высокие показатели указанных критериев для этой керамики объясняются действующими напряжениями у вершины надреза, передающимися от алюмооксидной матрицы к н. к. $\beta\text{-SiC}$. Такое напряженное состояние возникает вследствие превышения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) над ТКЛР $\beta\text{-SiC}$ ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [14]. Известно, что это является причиной повышенных механических свойств рассматриваемого керамического композиционного материала $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-SiC}$ [15–17].

Для объяснения высокой термостойкости данного материала изучали картину инициирования дефектов у вершины надреза в результате воздействия

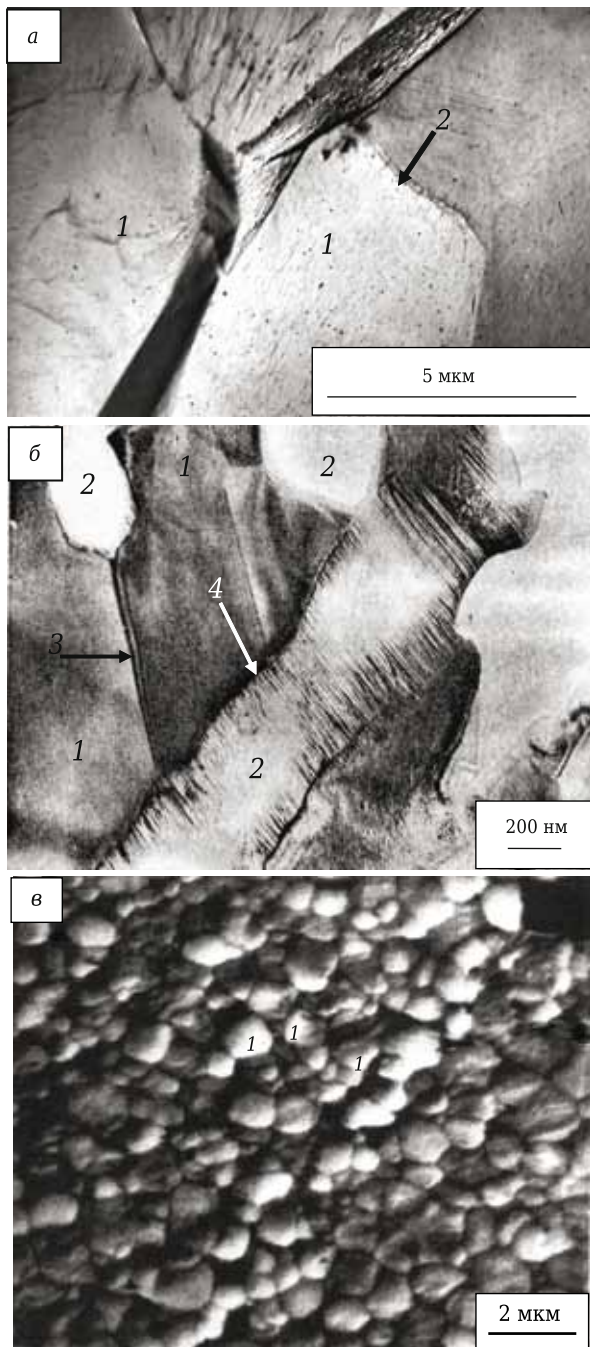


Рис. 3. Структура керамических материалов: а — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (тип 1), 1 — зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 — межзеренные границы; б — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — н. к. $\beta\text{-SiC}$ 20 об. % (тип 2), 1 — зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 — н. к. $\beta\text{-SiC}$, 3 — граница между зернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 — граница раздела между зерном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и н. к. $\beta\text{-SiC}$; в — $t\text{-ZrO}_2$ частично стабилизированный Y_2O_3 3,5 мол. % (тип 3), 1 — субмикронные зерна $t\text{-ZrO}_2$

термических напряжений (рис. 5, б) на основании анализа фрактограмм поверхности разрушения после однократного термоцикла по методике ЛТ.

Установлено, что доминирующими (92 %) являются трещиноподобные дефекты, образующиеся по границе раздела зерно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — н. к. $\beta\text{-SiC}$ (4). Кроме того, наблюдаются дефекты (5) внутри зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8 %). Дефекты на границе между зернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в исследуемом поле не были обнаружены.

Это подтверждает, что главной особенностью разрушения данного материала при термоударе является значительный вклад термоусталостного эффекта, обусловленного отличием ТКЛР зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и н. к. $\beta\text{-SiC}$. Однако, после охлаждения образца (от температуры испытания) н. к. $\beta\text{-SiC}$ вновь оказываются под воздействием радиальных сжимающих напряжений, передающихся от алумооксидной матрицы. Этим обеспечивается повышенная трещиностойкость изучаемой керамики с существующими в ее объеме дефектами, возникающими вследствие термоудара. В результате показатель термостойкости R_T для этого материала после пяти последовательных термоциклов изменяется незначительно (от 5,4 до 22 %) (см. рис. 4, кривая 2). В этом случае высокой термостойкости материала также способствует его значительная теплопроводность за счет присутствия теплопроводной фазы $\beta\text{-SiC}$ (45 Вт/м·К [18]) в количестве 20 об. %, что приводит к быстрому устранению возникающего температурного градиента при термоударе.

Для керамики 3-го типа не наблюдается однозначного соответствия между критериями R_c , R_y и показателем ее термостойкости R_T по методике ЛТ (см. табл. 1, 2).

В соответствии с критерием R_c для этого материала прогнозируется термостойкость, близкая

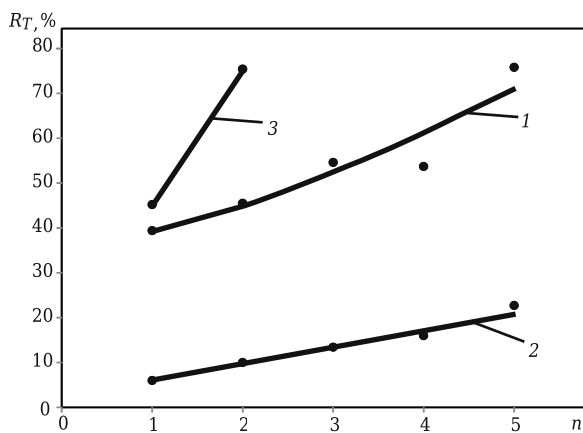


Рис. 4. Зависимость относительной потери трещиностойкости R_T от количества термоциклов n в режиме ЛТ для керамики: 1 — 1-го типа ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); 2 — 2-го типа ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-SiC}$ 20 об. %); 3 — 3-го типа ($t\text{-ZrO}_2$)

Таблица 1. Физико-механические свойства и критерии термостойкости керамики

Тип керамики	ρ , г/см ³	σ , МПа	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	R_c , отн. ед.	a , 10 ³ Дж/м ²	$a_{\text{н}}$, 10 ³ Дж/м ²	R_y , отн. ед.
Al_2O_3 (тип 1)	3,98	332	109	0,328	1,26	0,50	0,396
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-SiC}$ (тип 2)	3,80	610	352	0,577	1,81	1,03	0,569
$t\text{-ZrO}_2$ (тип 3)	6,00	715	270	0,377	4,81	0,88	0,182

Таблица 2. Характеристика термостойкости R_T керамики после однократного локального термоудара в режиме: нагрев на воздухе при 850 °C – охлаждение струей воды (20 °C)

Тип керамики	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	K_{Ic}^T , МПа·м ^{1/2}	R_T , %
Al ₂ O ₃ (тип 1)	3,3	2,0	39,4
Al ₂ O ₃ –βSiC (тип 2)	7,5	7,1	5,4
t-ZrO ₂ (тип 3)	8,2	4,5	45,2

к термической стойкости керамики 2-го типа. По критерию R_y ему предсказывается наименьшая термостойкость в ряду исследуемых материалов, что совпадает с результатами испытаний по методике ЛТ (см. табл. 2, рис. 4, кривая 3).

Высокое значение критерия R_c для керамики 3-го типа можно объяснить значительной долей частиц ZrO₂, претерпевающих тетрагонально-моноклинный ($t \rightarrow m$) фазовый переход в условиях статического нагружения надрезанного образца. В этом случае возникающее поле напряжений препятствует инициированию трещины из вершины надреза [17, 19].

Минимальное значение критерия R_y для этой керамики связано со спецификой ударного нагружения испытываемого надрезанного образца. В данном случае скорость развития трещины из вершины надреза превышает скорость $t \rightarrow m$ перехода для частиц ZrO₂, поэтому эффект трансформационного упрочнения не успевает реализоваться. Это определяет малое значение параметра a_n ($0,88 \cdot 10^3$ Дж/м²), которое близко к значению a_n ($0,5 \cdot 10^3$ Дж/м²) для алюмооксидной керамики (тип 1), не проявляющей эффекта упрочнения. При этом важно отметить, что при ударном нагружении образца без надреза достигается повышенное значение параметра a ($4,81 \cdot 10^3$ Дж/м²), превышающее показатель a_n в 5,4 раза. Это указывает на проявление эффекта трансформационного упрочнения при ударном нагружении ненадрезанного образца. Данный факт можно объяснить значительной диссипацией энергии удара, приложенного ко всему объему образца, не содержащего специально созданного концентратора напряжений. Вследствие этого скорость развития возникающей трещины не превышает скорости $t \rightarrow m$ перехода.

Корректное прогнозирование термостойкости R_T керамики 3-го типа по критерию R_y можно объяснить на основании анализа картины инициирования дефектов у вершины надреза после первого термоцикла по методике ЛТ (см. рис. 5, в).

Установлено, что в этом случае главным механизмом разрушения керамики является формирование у вершины надреза так называемой зоны возмущения (4), в пределах которой происходит $t \rightarrow m$ фазовый переход, сопровождающийся положительным объемным дилатационным эффектом со сдвиговой деформацией у группы частиц ZrO₂ [14, 19]. Это приводит к разрыхлению структуры у вершины надреза со значительным

снижением трещиностойкости K_{Ic}^T материала. Вследствие этого при определении характеристики термостойкости R_T вклад от эффекта трансформационного упрочнения при испытании надрезанного образца не наблюдалось, так же как и при расчете критерия R_y . Это делает адекватным прогнозирование термостойкости R_T критерием R_y .

Следует отметить, что после последующего термоцикла происходило дополнительное накопление моноклинной фазы у вершины надреза, приводящее к полной потере несущей способности сечения образца после второго термоцикла (см. рис. 4, кривая 3). Такой механизм разрушения при термоциклировании керамики, содержащей тетрагональную фазу ZrO₂, подтверждается данными работы [20].

При этом следует учесть, что вследствие низкой теплопроводности ZrO₂ (1,7–2,2 Вт/(м·К) [18]) наблюдается продолжительное сохранение термонапряженного состояния у вершины надреза в

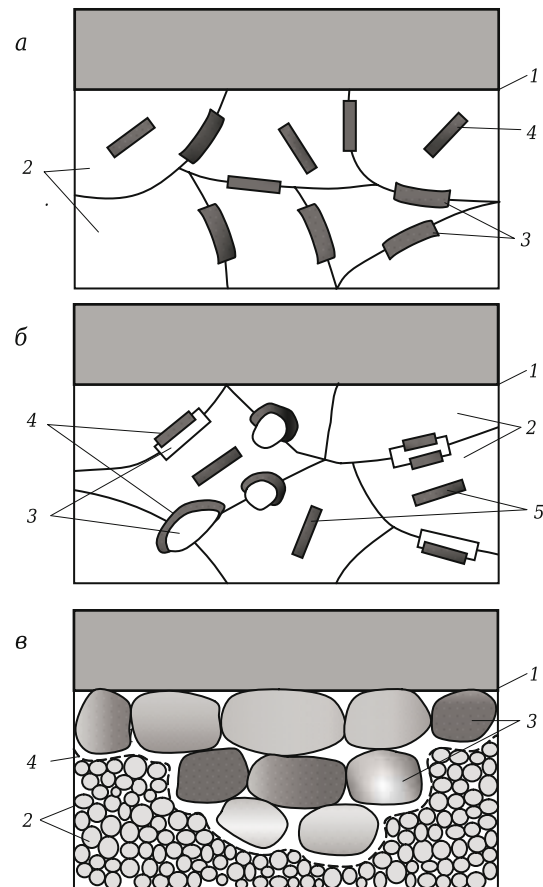


Рис. 5. Схематическое изображение дефектов, образующихся при вершине надреза (1) образца после однократного ЛТ для керамики: а — 1-го типа (α -Al₂O₃), 2 — зерна α -Al₂O₃, 3 — дефекты на межзеренных границах, 4 — дефекты внутри зерен; б — 2-го типа (α -Al₂O₃ – н. к. β -SiC 20 об. %), 2 — зерна α -Al₂O₃, 3 — н. к. β -SiC, 4 — дефекты по границе н. к. β -SiC – зерно α -Al₂O₃, 5 — дефекты внутри зерен α -Al₂O₃; в — 3-го типа (t -ZrO₂), 2 — зерна t -ZrO₂, 3 — зерна ZrO₂, претерпевшие $t \rightarrow m$ фазовый переход, 4 — зона возмущения

процессе ЛТ. Этим также объясняется значительная потеря трещиностойкости исследуемой керамики после первого термоцикла.

Термостойкость керамики 1-го типа согласно критериям R_c , R_y и R_T занимает промежуточное положение в ряду исследуемых керамик (см. табл. 1, 2, рис. 4, кривая 1), что не является противоречивым. Значение ее термостойкости по показателю R_T однозначно связано с картиной распределения возникающих дефектов у вершины надреза после ЛТ.

Установлено, что для этой керамики характерно возникновение дефектов преимущественно по межзеренным границам (3) — 80 %, а также их появление внутри зерен (4) — 20 % (см. рис. 5, а). Можно предположить, что это связано с меньшей локальной прочностью межзеренных границ по сравнению с прочностью зерна. На межзеренных границах инициируется разрушение при воздействии термических напряжений.

Также зафиксировано, что для керамических материалов типа 1 и 2 потеря трещиностойкости (увеличение параметра R_T) после последовательных термоциклов (см. рис. 4, кривые 1 и 2) связана с объединением дискретных трещиноподобных дефектов в протяженную сетку микротрещин, что приводит к ослаблению несущей способности сечения испытываемых образцов и постепенному снижению K_{Ic}^T .

Заметим также, что критерий термостойкости R_c , определяемый при статическом нагружении образцов, корректно прогнозирует термостойкость по показателю R_T керамических материалов (1-го и 2-го типа, см. табл. 1 и 2), в структуре которых не наблюдается фазового перехода в результате воздействия термических напряжений. В то же время, критерий термостойкости R_y , определяемый при ударном нагружении образцов, корректно прогнозирует термостойкость R_T всех типов исследуемых материалов, в том числе термостойкость керамики из $t\text{-ZrO}_2$, для которой характерен $t \rightarrow m$ фазовый переход после термоцикла. Это указывает на отсутствие полной тождественности между критериями R_c и R_y для прогнозирования термостойкости керамики.

Использование критерия R_y может быть полезным для корректного прогнозирования термостойкости различных керамических материалов, если скорость приложения ударной нагрузки к образцам при определении этого критерия сопоставима со скоростью воздействия термических напряжений в условиях эксплуатации керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод определения термостойкости керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений — специально созданному надрезу, моделирующе-

му структурный дефект, контролирующий разрушение при термическом нагружении.

Для испытания на термостойкость призматический образец с надрезом фиксировали в специальном устройстве, которое вводили в печное пространство при 850 °С. После определенной изотермической выдержки для нагрева образца до заданной температуры его выводили из печи под срез сопла, через которое в вершину надреза подавали струю холодной воды (20 °С) под давлением 5 атм (0,5 МПа).

Показателем термостойкости является характеристика R_T , определяющая величину относительной потери трещиностойкости керамики после термоудара. Описанный способ определения термостойкости назван методикой локального термоудара.

В результате ЛТ происходит инициирование термических дефектов исключительно в области при вершине надреза, как главного концентратора напряжений в структуре керамики, что обеспечивало однозначную воспроизводимость показателей R_T в пределах испытываемой выборки образцов (погрешность измерения составляла 3–5 %).

Для описания термостойкости керамики также использовали расчетные критерии R_c и R_y . Они являются показателями чувствительности структуры материала к надрезу при статическом приложении нагрузки R_c , а также при ударе R_y , и могут использоваться для прогнозирования его термостойкости.

По методике ЛТ испытывали три типа керамических материалов: алюмооксидную керамику $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (тип 1), композиционную керамику $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – н. к. $\beta\text{-SiC}$ (20 об. %) (тип 2) и керамику из $t\text{-ZrO}_2$, частично стабилизированного Y_2O_3 (3,5 мол. %) (тип 3).

Установлено, что максимальной термостойкостью обладает керамика 2-го типа. Это объясняется действующими напряжениями у вершины надреза, передающимися от алюмооксидной матрицы к н. к. $\beta\text{-SiC}$ из-за превышения ТКЛР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ над ТКЛР $\beta\text{-SiC}$.

Показано, что для керамики 3-го типа характерна наименьшая термостойкость в ряду исследуемых материалов. Это обусловлено ее существенным разупрочнением после первого термоцикла вследствие формирования у вершины надреза «зоны возмущения», в объеме которой происходит $t \rightarrow m$ фазовый переход, сопровождающийся положительным объемным дилатационным эффектом со сдвиговой деформацией у группы частиц ZrO_2 . В результате наблюдалось разрыхление структуры керамики у вершины надреза со значительным снижением трещиностойкости K_{Ic}^T .

Термостойкость керамики 1-го типа занимает промежуточное положение между керамиками 2-го и 3-го типа. Она определяется возникновением дефектов преимущественно по

межзеренным границам, на которых инициируется разрушение при воздействии термических напряжений.

Показано, что критерии R_c и R_y не являются тождественными для прогнозирования термостойкости керамики. Использование критерия R_y может быть целесообразным для корректного прогнозирования термической стойкости различных керамических материалов при условии, что скорость приложения ударной нагруз-

ки к испытываемому образцу сопоставима со скоростью воздействия термических напряжений вследствие термоудара, возникающего в процессе эксплуатации этих материалов.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : ООО Изд-во «Научтехлитиздат», 2003. — 384 с.
2. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
3. **Максимов, В. Г.** Керамические композиционные материалы на основе оксидных матриц / В. Г. Максимов, Н. М. Варрик // Огнеупоры и техническая керамика. — 2018. — № 7/8. — С. 28–34.
4. **Hugot, F.** Thermal shock of alumina by compressed air cooling / F. Hugot, J. C. Glandus // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — № 27. — P. 1919–1925.
5. **Земляной, К. Г.** Служба огнеупоров / К. Г. Земляной. — Екатеринбург : изд-во Уральского университета, 2018. — 172 с.
6. **Osterstock, F.** A method to compare the thermal shock resistance and the severity of quenching conditions of brittle solids / F. Osterstock, B. Legendre // J. Phys. — 1997. — № 3. — P. 561–574.
7. **Awaji, H.** Thermal shock testing of ceramics by infrared heating / H. Awaji, S. Honda, T. Nishikawa // Int. Ceram. — 1996. — № 5. — P. 55–67.
8. Пат. № 2131403 Российская Федерация, С 04 В 35/00. Способ определения термостойкости конструкционных керамических материалов / Иванов Д. А., Фомина Г. А. ; заявл. 07.05.97 ; опубл. 10.06.99, Бюл. № 16.
9. **Красулин, Ю. Л.** Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю. Л. Красулин, С. М. Баринов, В. С. Иванов. — М. : Наука, 1985. — 148 с.
10. **Verevka, V. G.** Mechanical properties of structural ceramic materials based on silicon nitride / V. G. Verevka, I. L. Shkarupa, V. P. Paranosenkov // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 11. — P. 387–390.
11. **Вережка, В. Г.** Механические свойства конструкционных керамических материалов на основе нитрида кремния / В. Г. Вережка, И. Л. Шкарупа, В. П. Параносенков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 11. — С. 14–17.
12. Пат. № 2209796 Российская Федерация, С 04 В 35/00, G 01 N 33/38. Устройство для испытания

- на термостойкость конструкционной керамики / Ситников А. И., Иванов Д. А. ; заявл. 26.12.2001 ; опубл. 10.08.2003, Бюл. № 22.
12. **Иванов, Д. А.** Физико-химические закономерности процессов получения композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2 / Д. А. Иванов : дис. ... докт. техн. наук. — М., 2019. — 301 с.
13. **Гогоци, Г. А.** Изучение трещиностойкости керамики с V-образным надрезом / Г. А. Гогоци // Проблемы прочности. — 2000. — № 1. — С. 120–127.
14. **Иванов, Д. А.** Композиционные материалы / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин. — М. : Юрайт, 2019. — 253 с.
15. **Krylov, A. V.** Influence of SiC whisker size on mechanical properties of reinforced alumina / A. V. Krylov, S. M. Barinov, D. A. Ivanov // J. Mater. Sci. Lett. — 1993. — № 12. — P. 904–906.
16. **Val'vano, G. E.** Mechanical properties and recrystallization of alumina ceramics reinforced by silicon carbide whisker / G. E. Val'vano, D. A. Ivanov, A. V. Krylov // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 5/6. — P. 135–138.
17. **Вальяно, Г. Е.** Изучение механических свойств и рекристаллизации алюмооксидной керамики, армированной нитевидными кристаллами карбида кремния / Г. Е. Вальяно, Д. А. Иванов, А. В. Крылов // Огнеупоры. — 1995. — № 5. — С. 8–12.
18. **Гогоци, Ю. Г.** Конструкционная керамика: получение, свойства, применение / Ю. Г. Гогоци. — Общество «Знание» УССР, 1990. — 19 с.
19. Химическая технология керамики ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
20. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.
21. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с. ■

Получено 24.07.20
© Д. А. Иванов, 2020 г.

К. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **В. Б. Кульметьева**, к. т. н. **А. А. Сметкин** (✉)

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

УДК 621.762.04

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТИТАНА НА СИНТЕЗ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Представлены исследования влияния содержания наноразмерного карбида титана на плотность, фазовые превращения, микроструктуру, твердость и износостойкость композита $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$, полученного празменно-искровым спеканием. Содержание наночастиц TiC варьировалось в диапазоне 0–4 мас. %. Показано, что композиты с добавлением наноразмерного TiC в количестве 1 мас. % обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами, не содержащими нано-TiC или с их содержанием более 1 мас. %.

Ключевые слова: плазменно-искровое спекание, наночастицы TiC, композиционные материалы, карбосилицид титана.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из альтернатив сплавам в условиях растущих требований к материалам для экстремальных условий эксплуатации является карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , обладающий одновременно свойствами керамики и металла. Карбосилицид титана, как один из представителей класса материалов на основе МАХ-фаз, имеет комплекс полезных физико-механических и химических свойств, который невозможно получить в обычных сплавах [1, 2]. За счет квазипластичного поведения структурных слоев он обладает повышенной стойкостью к повреждениям, пониженным коэффициентом трения из-за эффекта самосмазывания отделяющимися слоями. Частицы порошка чистого Ti_3SiC_2 предложено использовать в качестве присадок к смазывающим маслам для снижения трения и увеличения износостойкости [3]. Для повышения трибологических характеристик Ti_3SiC_2 можно использовать в качестве твердой смазки в материалах, эксплуатируемых в диапазоне температур от комнатной до 600–800 °C [4, 5], электрофрикционных материалах [6, 7], металл-матричных композитах [8] и т. п.

Известно, что при синтезе Ti_3SiC_2 в большинстве случаев конечный продукт может содержать определенное количество TiC. На сегодняшний день можно успешно контролировать содержание примесей и при необходимости получать чистый Ti_3SiC_2 для различных целей. В свою очередь, TiC является одним из наиболее высокотемпературных конструкционных материалов благодаря высокому модулю упругости, высокой температуре плавления (3160 °C), высокой твердости (28 ГПа) и хорошей эрозионной стойкости [9, 10]. Он показывает хорошую термодинамическую стабильность [11] и небольшое различие в значениях коэффициента теплового расширения с Ti_3SiC_2 [12]. Фаза TiC обычно сосуществует и проявляет особую ориентационную связь с фазой Ti_3SiC_2 в процессе синтеза объемного Ti_3SiC_2 [13]. Поэтому очевидно, что TiC будет способствовать повышению трибологических характеристик. Оптимальный фазовый состав композиционного материала $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ можно получить при реакционном спекании в условиях, например, горячего прессования или плазменно-искрового спекания [14].

Известно, что для получения удовлетворительных характеристик плотности, твердости и прочности композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ содержание TiC не должно превышать 50 об. %, поскольку большее содержание TiC приводит к снижению предела прочности при изгибе. В работе [15] сообщается о плазменно-искровом спекании композитов, армированных до 30 об. % TiC. При этом $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ был получен путем до-



А. А. Сметкин
E-mail: smetkin.a@mail.ru

полнительного введения частиц TiC размером порядка 2 мкм в исходную порошковую смесь сверх стехиометрического содержания TiC, необходимого для образования Ti_3SiC_2 . Авторами показано положительное влияние TiC на износостойкость композита по сравнению с чистым Ti_3SiC_2 .

Публикаций, посвященных исследованию влияния наноразмерных частиц TiC на структуру и свойства композита Ti_3SiC_2/TiC , нами не найдено. В настоящей работе изучали влияние наноразмерного TiC на структуру и свойства композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC при искровом плазменном спекании композиции Ti-SiC-C.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использованы порошки титана ТПП-7 (<325 мкм, АВИСМА), карбида кремния 64С (<10 мкм, Волжский абразивный завод), коллоидно-графитового препарата С-1 (< 4 мкм, Углерод), карбида титана (~80 нм). Нанопорошок TiC получен авторами по методике, представленной в статье [16].

Смесь порошков $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ (мол.) модифицировали введением 1, 2, 4 мас. % наноразмерного TiC. Шихтовой состав образцов представлен в табл. 1.

После введения модифицирующей добавки шихта подвергалась механоактивации в планетарной мельнице САНД с отношением угловой скорости барабана к угловой скорости кюветы $k = -0,39$ и отношением радиуса планетарного вращения к радиусу кюветы $n = 2,7$. Частота вращения барабана 280 об/мин, частота вращения кюветы 740 об/мин.

Для уменьшения намола постороннего материала с оснастки были использованы титановые кюветы, для предотвращения окисления компонентов механоактивация проводилась в вакууме. В качестве мелющих тел использовались титановые цилиндры диаметром 8 и высотой 10 мм. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала составило 7,5:1. Продолжительность механоактивации составляла 3 ч в соответствии с ранее проведенными исследованиями [17].

Плазменно-искровое спекание (ИПС) проводили на установке Dr.Sinter SPS-1050b (SPS Syntex). Механоактивированную шихту поме-

щали в графитовую пресс-форму с изоляцией из графитовой бумаги, отделяющей спекаемый материал от оснастки. Графитовые пуансоны также были отделены от обрабатываемого материала графитовыми дисками. Внутренний диаметр графитовой матрицы составил 20 мм, наружный диаметр — 45 мм, высота — 35 мм. Боковую поверхность матрицы (кроме отверстия для контроля температуры) покрывали теплоизолирующим графитовым войлоком для снижения тепловых потерь. Механическую нагрузку (9,3 кН, соответствует давлению 30 МПа) прикладывали непосредственно перед началом нагрева, затем снимали после прекращения нагрева. Скорость нагрева составляла 80–100 град/мин, выдержка при 1400 °С — 5 мин. Параметры ИПС выбраны на основании ранее проведенных исследований [18]. Температуру контролировали при помощи оптического пирометра.

Плотность спеченных образцов определяли методом Архимеда согласно ГОСТ 2409–67. Шлифы для анализа готовили согласно ГОСТ 5639–82. Травление шлифов проводили травителем, состоящим из водного раствора плавиковой и азотной кислот в соотношении HNO_3 , HF и H_2O как 1:1:3. Микроструктуру анализировали с помощью оптического микроскопа Axiovert 40MAT (Carl Zeiss) при увеличениях 50–1000 крат.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в $Cu K\alpha$ -излучении. Расчет содержания фаз выполнен по методу полнопрофильного анализа с помощью ПО «PowderCell».

Твердость по Виккерсу определяли на образцах после шлифовки и полировки согласно ГОСТ 2999–75 на твердомере ТП-7р-1 при нагрузке 30 Н. Длину диагоналей отпечатков измеряли на оптическом микроскопе Axiovert 40MAT (Carl Zeiss). Трециностойкость K_{Ic} рассчитывали по уравнению [19]:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right),$$

где E — модуль Юнга; HV — твердость по Виккерсу; P — нагрузка при индентировании; c — длина от центра отпечатка до вершины трещины.

Испытания образцов на износостойкость проводили на машине трения СМЦ-2. Трение производили по схеме «диск-колодка» с частотой вращения 300 мин⁻¹ и нагрузкой 30 Н (материал диска сталь 40Х, диаметр 53 мм, площадь истирания образцов 0,30–0,50 см²). Износостойкость оценивали по изменению массы образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа процесса консолидации спрессованных смесей при ИПС исследовали их усадку

Таблица 1. Состав экспериментальных смесей с наноразмерным карбидом титана

Номер образца	Порошок, мас. %			
	Ti	SiC	C	нано-TiC
1	33,33	41,67	25,00	0
2	33,01	41,24	24,75	1
3	32,69	40,84	24,51	2
4	32,06	40,06	24,04	4

(рис. 1). Начальная усадка (от начала нагрева до ~400 °C) связана с релаксацией механических напряжений, появившихся при механоактивации. При температурах от 800 до 1400 °C усадка обусловлена пластической деформацией и фазообразованием при реакционном спекании. При 1280–1300 °C на кривой усадки четко виден пик, связанный с расширением образца в результате образования промежуточных фаз силицидов титана, TiC и Ti_3SiC_2 , что согласуется с данными [20].

Модифицирование нано-TiC снижает температуру фазовых превращений. Также наблюдается изменение формы пика расширения образца: с увеличением содержания добавки пик сужается и становится более выраженным. Введение нано-TiC уменьшает величину усадки на 8 % и снижает скорость усадки. В большей степени это проявляется на смесях с 1 мас. % нано-TiC.

Подобным образом добавка влияет и на давление газов в рабочей камере установки: давление газа увеличивается на 30–60 %, в зависимости от содержания добавки (рис. 2). Материал с добавкой нано-TiC по сравнению с составом, не содержащим добавок, обладает большим давлением паров, но меньшей усадкой. Максимальное давление газов наблюдается при 1280–1300 °C, что совпадает с температурным интервалом реакционного синтеза (см. рис. 1).

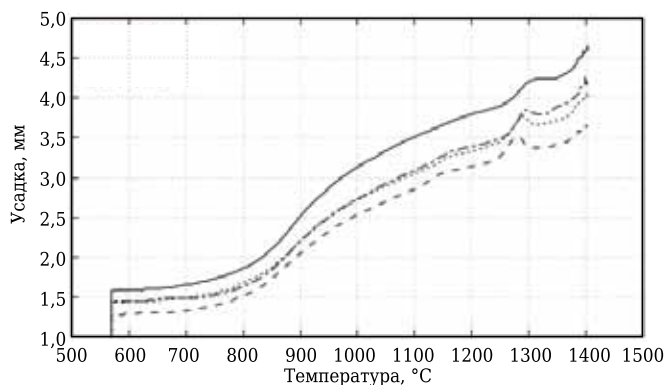


Рис. 1. Зависимость усадки от температуры при ИПС смесей с различным содержанием добавок нано-TiC: — без добавки; --- 1 %; — 2 %; - · - · - 4 %

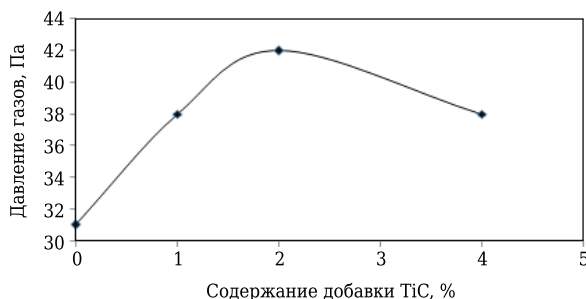


Рис. 2. Зависимость максимального давления газов в камере от количества добавки нано-TiC при ИПС

Похожий характер зависимостей усадки и давления газов позволяет предположить наличие общей причины данных изменений. Оба параметра испытывают влияние процессов фазообразования. В диапазоне содержания нано-размерной добавки 1–2 % наблюдаются экстремумы у обоих параметров. Можно сделать вывод о влиянии данного содержания нано-TiC на формирование Ti_3SiC_2 при ИПС. Рост давления паров может быть следствием большей скорости разложения TiC и испарения элементарного кремния в вакуум. Меньшая степень усадки связана, вероятно, с более интенсивным протеканием реакций синтеза новых фаз.

Рентгенофазовый анализ образцов после ИПС показал, что на всех дифрактограммах самый интенсивный пик при $2\theta = 39,6^\circ$ соответствует линии (104) Ti_3SiC_2 (рис. 3). Максимальная интенсивность (104) означает, как указано в [15], отсутствие какой-либо предпочтительной кристаллографической текстуры в образованной фазе Ti_3SiC_2 . Интенсивность характерных линий TiC (111) и (200) повышается с увеличением доли нано-TiC в смесях при ИПС.

На рис. 4 показана гистограмма содержания фаз по расчетам в ПО PowderCell. Введение 1 мас. % нано-TiC приводит к увеличению доли Ti_3SiC_2 и снижению доли TiC, при этом содержание промежуточной фазы Ti_5Si_3 , появляющейся всегда при реакционном спекании выше 1100–1200 °C, минимально. Предположительно, частицы введенного нано-TiC являются центрами нуклеации Ti_3SiC_2 . Происходит увеличение скорости реакций разложения SiC и синтеза новых соединений. В результате снижается доля $TiSi_2$ и увеличивается количество Ti_3SiC_2 .

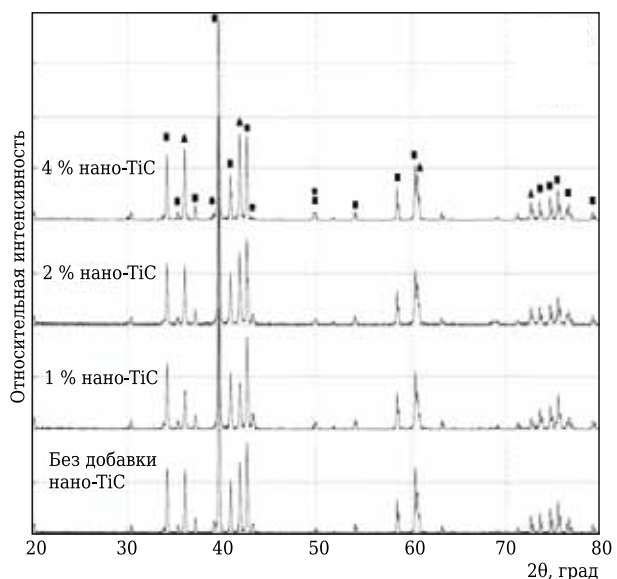


Рис. 3. Дифрактограммы образцов после ИПС с различным содержанием нано-TiC в исходной смеси: ■ — Ti_3SiC_2 ; ▲ — TiC; ● — Ti_5Si_3

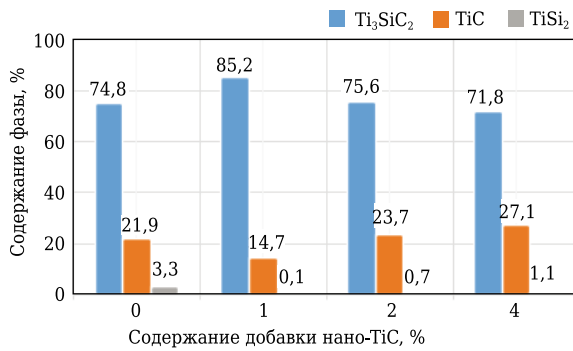


Рис. 4. Содержание фаз в образцах после ИПС с различным количеством nano-TiC в исходной смеси

На рис. 5 показана микроструктура некоторых спеченных образцов. Структура композита характеризуется пластинчатыми зёрнами Ti₃SiC₂ (цветные и темные) и агломерациями более мелких зёрен TiC (светлые). Структура образца с nano-TiC отличается большим размером зёрен Ti₃SiC₂ и меньшим количеством зёрен TiC, что согласуется с результатами РСА.

На рис. 6 показано СЭМ-изображение излома образца Ti₃SiC₂/TiC с добавкой 2 % nano-TiC. Подобный излом характерен и для других образцов с содержанием nano-TiC в исходных смесях. С помощью ЭДС-анализа выявлены основные фазы Ti₃SiC₂, TiC и промежуточные фазы Ti₅Si₃, Ti₅Si₃C_x. Карбосилицид титана характеризуется крупными гексагональными зёрнами со слоистой структурой, TiC преимущественно агломерирован из мелкодисперсных зёрен.

Для образования Ti₃SiC₂ в данной смеси соотношение компонентов оказалось наиболее оптимальным для получения максимального выхода Ti₃SiC₂. С увеличением содержания добавки nano-TiC до 2 % происходит увеличение доли TiC и незначительный рост Ti₅Si₃. При дальнейшем увеличении содержания добавки доля Ti₃SiC₂ снижается, а содержание TiC и Ti₅Si₃ увеличивается.

Таким образом, из смесей Ti-SiC-C, содержащих 1–2 % nano-TiC, плазменно-искровым спеканием можно получить композиционный материал с минимальным содержанием промежуточной низкотемпературной фазы Ti₅Si₃.

С увеличением введения добавки nano-TiC пористость возрастает (табл. 2). В целом все образцы с добавкой получились более пористые, что объясняется снижением усадки при спекании. Минимальная пористость отмечена у

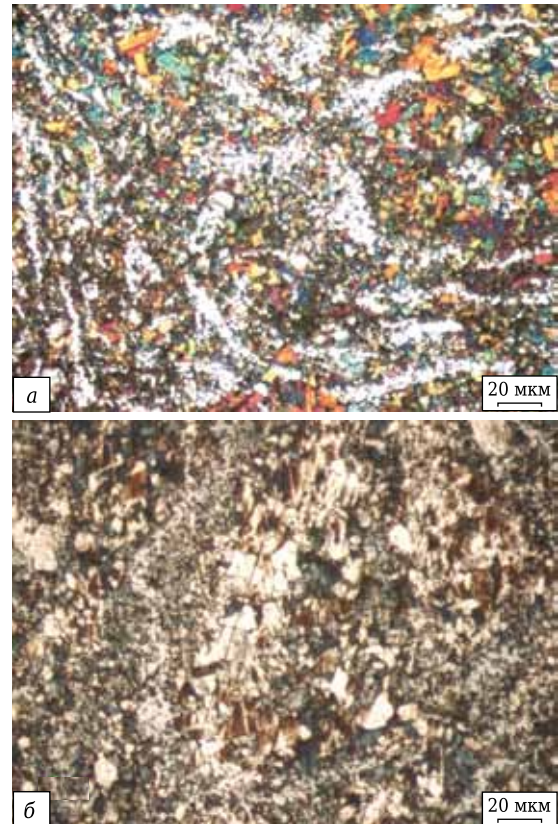


Рис. 5. Микроструктуры образцов после ИПС: а — без добавки nano-TiC; б — 1 % nano-TiC

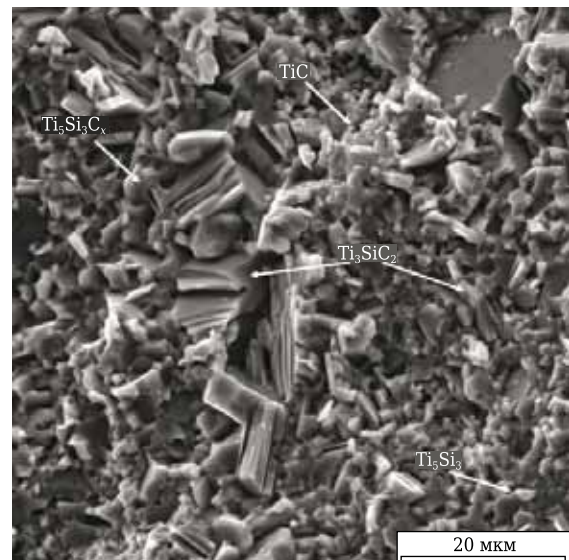


Рис. 6. СЭМ-изображение излома образца Ti₃SiC₂/TiC с добавкой 2 % nano-TiC

Таблица 2. Свойства композита Ti₃SiC₂/TiC

Содержание nano-TiC, %	Пористость, %	HV, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Интенсивность износа, мкм/м
0	1,8	6,84±0,22	9,35±0,83	0,0149
1	3,5	6,27±0,26	10,27±1,71	0,0015
2	3,5	6,78±0,76	–	0,0056
4	5,6	7,12±0,36	10,40±1,06	0,0095

образца без добавок. Влияние нано-TiC на пористость можно объяснить двумя причинами. Во-первых, нано-TiC повышает давление паров кремния за счет ускорения разложения SiC, что может приводить к образованию газовой пористости внутри структуры материала. Во-вторых, увеличивая скорость фазообразования и роста зерен новых фаз, нанодобавки могут повысить внутризеренную пористость.

При введении 1 % добавки нано-TiC твердость образца понижается до минимума, при дальнейшем увеличении — твердость линейно повышается (см. табл. 2). Данные результаты можно объяснить тем, что при введении добавки нано-TiC в количестве 1 % повышается содержание Ti_3SiC_2 , обладающего минимальной твердостью из всех компонентов композиционного материала. Карбид титана имеет более высокую твердость, соответственно, при увеличении его содержания повышается общая твердость. Результаты испытаний на износостойкость показаны на рис. 7.

Добавки нано-TiC практически не влияют на трещиностойкость — она остается на уровне

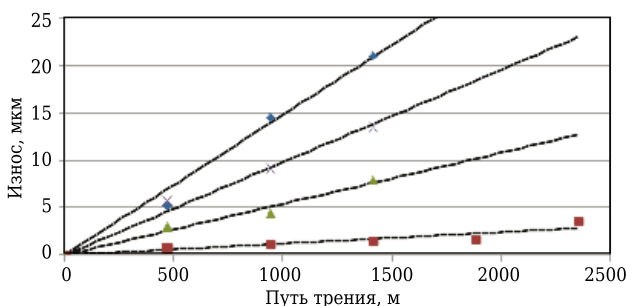


Рис. 7. Зависимость износа от пути трения образцов, содержащих различное содержание добавок нано-TiC в смесях при ИПС, %: ◆ — 0; ■ — 1; ▲ — 2; × — 4

Библиографический список

1. Barsom, M. W. The $M_{(n+1)}AX_n$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / M. W. Barsom // Prog. Solid State Chem. — 2000. — Vol. 28. — P. 201-281. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6).
2. Sun, Z. M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / Z. M. Sun // International Materials Reviews. — 2011. — Vol. 56, № 3. — P. 143. DOI: 10.1179/1743280410Y.0000000001.
3. Ji, X. Synthesis, characterization and tribological properties of High purity Ti_3SiC_2 nanolamellas / Z. Yi, D. Zhang, K. Wu, F. Chang, C. Li, H. Tang, H. Song // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 6219-6224. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.077>.
4. Shi, X. Influence of Ti_3SiC_2 content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites / X. Shi, M. Wang, W. Zhai, Z. Xu, Q. Zhang, Y. Chen // Materials and Design. — 2014. — Vol. 55. — P. 93-103. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.060>.
5. Zhang, J. Study of the interfacial reaction between Ti_3SiC_2 particles and Al matrix / J. Zhang, W. Liu, Y. Jin, S. Wu, T. Hu, Y. Li, X. Xiao // J. Alloys Compd. —

10 МПа·м^{1/2}, что является достаточно высоким показателем для керамического материала.

Образец с добавлением 1 % нано-TiC имеет наименьший износ на всем пути трения (см. рис. 7). Максимальное содержание Ti_3SiC_2 в композиционном материале (с 1 % нано-TiC в исходной смеси) повышает износостойкость композиционного материала за счет квазипластичности соединения со слоистой структурой. Кроме того, Ti_3SiC_2 , подобно графиту, обладает эффектом самосмазывания, и материал с максимальным содержанием Ti_3SiC_2 имеет меньший износ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом плазменно-искрового спекания смесей $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ при 1400 °C получены образцы композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC . Модифицирование нано-TiC исходных смесей снижает скорость усадки, температуру фазовых превращений и активирует синтез новых фаз.

Введение 1 мас. % нано-TiC приводит к увеличению доли Ti_3SiC_2 от 74,8 до 85,2 %, снижению содержания TiC от 21,9 до 14,7 % и промежуточной фазы Ti_5Si_3 от 3,3 до 0,1 %. Увеличение содержания нано-TiC в смесях до 2–4 мас. % слабо влияет на фазовый состав композита Ti_3SiC_2/TiC .

Образцы с добавлением 1 мас. % нано-TiC обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами без добавки или с ее содержанием более 1 мас. %. Износостойкость увеличивается в 10 раз при практически неизменных твердости ($HV \approx 6,5$ ГПа) и трещиностойкости ($K_{Ic} \approx 10$ МПа·м^{1/2}).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-48-590547 p_a.

2018. — Vol. 738. — P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.123>.
6. Al Anazi, F. Synthesis and tribological behavior of novel Ag- and Bi-based composites reinforced with Ti_3SiC_2 / F. Al Anazi, S. Ghosh, R. Dunnigan, S. Gupta // Wear. — 2017. — Vol. 376/377. — P. 1074–1083. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.107>.
7. Jiang, X. Microstructures and mechanical properties of Cu/ Ti_3SiC_2 /C/graphene nanocomposites prepared by vacuum hot-pressing sintering and hot isostatic pressing / X. Jiang, W. Liu, Y. Li [et al.] // Composites Part B. — 2018. — Vol. 141. — P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.050>.
8. Gupta, S. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review / S. Gupta, M. W. Barsom // Wear. — 2011. — Vol. 271. — P. 1878–1894. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>.
9. Wei, G. C. Improvement in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particles / G. C. Wei, P. F. Becher // J. Am. Ceram. Soc. — 1984. — Vol. 67. — P. 571–574.
10. Wang, L. J. Rapid reactive synthesis and sintering of submicron TiC/SiC composites through spark plasma

- sintering / L. J. Wang, W. Jiang, L. D. Chen, S. Q. Bai // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87. — P. 1157–1160. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01157.x>.
11. **Wakelkamp, W. J. J.** Phase relations in the Ti–Si–C system / W. J. J. Wakelkamp, F. J. van Loo, R. Metselaar // J. Eur. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 8. — P. 135. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90067-A](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90067-A).
12. **Pierson, H. O.** Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics processing and applications / H. O. Pierson. — Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1996.
13. **Zhou, Y. C.** Microstructure of Ti_3SiC_2 prepared by the in-situ hot pressing/solid-liquid reaction process / Y. C. Zhou, Z. M. Sun, B. H. Yu // Z. Metallkd. — 2000. — Vol. 91. — P. 937–941.
14. **Tian, W.** Synthesis, microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 –TiC composites pulse discharge sintered from Ti/Si/TiC powder mixture / W. Tian, Z. Sun, H. Hashimoto, Y. Du // Materials Science and Engineering A. — 2009. — Vol. 526. — P. 16–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.029>.
15. **Ghosh, N. C.** Microstructure and wear behavior of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 –TiC composites / N. C. Ghosh, S. P. Harimkar // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 4597–4607. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.058>.
16. **Kul'met'eva, V. B.** Production of powder of titanium carbide / V. B. Kul'met'eva // Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika. — 2004. — № 7. — P. 23–26.
17. **Kachen'yuk, M. N.** Effect of mechanical activation on a mixture for synthesizing titanium silicon carbide / M. N. Kachen'yuk, V. G. Gilev, A. A. Smetkin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59. — P. 257. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0218-0>.
18. **Antsiferov, V. N.** Features of compaction and phase formation in the Ti–Si–C system during plasma-arc sintering / V. N. Antsiferov, M. N. Kachen'yuk, A. A. Smetkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 168–171. DOI:10.1007/s11148-015-9806-4 <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9806-4>.
19. **Anstis, G. R.** A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements / G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, № 9. — P. 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>.
20. **Hashimoto, H.** Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend / H. Hashimoto, Z. M. Sun, S. Tada // J. Alloys Compd. — 2007. — Vol. 441, № 1/2. — P. 174–180. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.339. ■

Получено 06.11.19

© М. Н. Каченюк, В. Б. Кульметьева,
А. А. Сметкин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

35th Assembly
AMC
Advanced Materials Congress

European Advanced Materials Congress
22 - 24 March 2021 | Stockholm, Sweden

JOIN US IN THE
CITY OF NOBEL
STOCKHOLM, SWEDEN

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

УДК 667.637.232.2(048.4)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Приведен обзор современных разработок в области создания простых и сложных защитных высокотемпературных покрытий различных типа и структур для летательных аппаратов. Представлен ряд покрытий, работающих при температурах вплоть до 1200÷3000 °С в условиях воздействия агрессивных сред.

Ключевые слова: композиционные материалы (КМ), углеродные композиционные материалы (УКМ), керамические композиционные материалы (ККМ), защитные покрытия, высокотемпературные покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие оборонной, авиационной и ракетно-космической промышленности связано с созданием новых функциональных покрытий, защищающих конструкционные материалы и работоспособных в условиях агрессивной среды. Как правило, покрытия функционального назначения применяются для придания рабочим поверхностям конструкционных материалов (металлов, стекла, керамики, УКМ, ККМ и др.) специфических свойств. В частности, для решения многих технических задач необходимы покрытия, сохраняющие свои функциональные свойства при высоких температурах. Поэтому в настоящей статье рассмотрены проблемы создания новых высокотемпературных покрытий со специальными свойствами. Под высокотемпературными покрытиями подразумеваются покрытия, не разрушающиеся под воздействием газообразных, жидких и твердых агрессивных сред при температурах от 1200 °С в течение заданного времени. Часто в качестве основы для высокотемпературных покрытий выступают диэлектрические материалы, способные накапливать электрический заряд при взаимодействии с космическим излучением, потоками космической плазмы и ионизованных газов. Взаимодействие потоков заряженных частиц с диэлектрическими материалами сопровождается электростатическими разря-

дами [1–3], которые приводят к разрушению материала [4, 5] и создают помехи в работе бортового оборудования. Под действием УФ-излучения и заряженных частиц [6, 7], а также из-за осаждения веществ, загрязняющих поверхность [8], может произойти деградация оптических свойств высокотемпературных покрытий КА. Поэтому к высокотемпературным покрытиям предъявляются различные требования, зависящие от области их применения. В авиастроении наиболее важными требованиями являются стойкость покрытий к воздействию тепла, радиации, устойчивость к эрозионному и атмосферному воздействию [9–13]. Для ракетно-космической техники на первом месте стоят устойчивость к радиационному и УФ-излучению [14, 15], воздействию к высокотемпературным потокам воздуха, оптические и антистатические свойства [16–19]. Несмотря на эти различия, все защитные покрытия должны быть устойчивы к температурам, термическим перепадам и механическим ударам.

Для обеспечения устойчивости покрытия к высоким температурам необходимо учитывать разницу ТКЛР материалов покрытий и подложки, которая способствует возникновению внутренних напряжений на границах раздела, что, в свою очередь, приводит к появлению трещин. Материал, из которого формируется покрытие, не должен реагировать с подложкой, на которую этот материал наносится. Также покрытие должно сохранять свои прочностные свойства при длительном воздействии высоких температур [20].

Наиболее перспективными материалами для теплонагруженных элементов конструкций



Ю. А. Елизарова
E-mail: elizarovaua@mail.ru

ракетно-космической и авиационной техники являются керамические и углеродные композиционные материалы (ККМ и УКМ). ККМ представляют собой керамическую тугоплавкую матрицу с упрочненной фазой керамических рубленых или непрерывных волокон или частиц. Для увеличения трещиностойкости и жесткости структуры на армирующие волокна наносят покрытия, которые ослабляют взаимодействие вещества матрицы и волокна. Окислительную стойкость керамического композита можно повысить с помощью покрытий, образующихся из фаз материала под действием высоких температур.

УКМ обладают низкой плотностью и сохраняют высокую прочность при повышенных температурах [21–26]. Отрицательным качеством таких материалов является низкая стойкость к окислению при воздействии температур выше 450 °С, что приводит к их разрушению в окислительной среде [27–30]. Для обеспечения работоспособности и эффективного использования УКМ в окислительной среде необходимо применение защитных высокотемпературных покрытий, устраняющих взаимодействие углерода с кислородом газового потока и окружающей среды, обеспечивающих комплексную систему защиты и выполняющих функции терморегулирующих, антиокислительных и эрозионно-стойких покрытий [21–32].

Одной из важных задач является создание покрытий с ТКЛР, предельно близким к ТКЛР подложки, или создание промежуточного слоя или слоев с градиентом ТКЛР материала между покрытием и подложкой для увеличения трещиностойкости. Эта задача реализуется благодаря получению систем неорганических компонентов на основе тугоплавких соединений, обеспечивающих формирование высокотемпературных защитных покрытий. Увеличение прочности покрытия при длительной эксплуатации в окислительной среде достигается созданием промежуточного слоя или слоев между оксидным покрытием и подложкой из бескислородной керамики (для увеличения адгезии покрытия). Увеличение окислительной стойкости обеспечивается использованием многослойных покрытий с защитным внешним оксидным слоем или покрытий на основе тугоплавких бескислородных соединений в сочетании с оксидами, силицидами, боридами, нитридами металлов, которые в процессе высокотемпературного нагрева образуют оксидные фазы.

ТИПЫ ПОКРЫТИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ И СПОСОБЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

По типу покрытия условно разделяют на однослойные и многослойные. Однослойные покрытия редко удовлетворяют всем требованиям, таким как хорошая адгезия, эластичность, проч-

ность, устойчивость к воздействию химических веществ и атмосферных явлений. Для этого последовательно наносят многослойные покрытия различного состава и функций. Грунтовочный (нижний) слой таких покрытий является барьерным, отделяющим основной слой покрытия от материала подложки, основной (средний) слой обеспечивает жаростойкость, защитный (верхний) слой обладает максимальной эксплуатационной стойкостью и антикаталитическими свойствами [33–35].

Однослойные покрытия

Для однослойных защитных покрытий КМ, которые работают при температуре выше 1500 °С, чаще всего используют оксидные, интерметаллические и металлокерамические покрытия. Компонентами оксидных покрытий наиболее часто выступают тугоплавкие оксиды металлов (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , HfO_2 , Y_2O_3 и т. д.), наносимые методами газотермического напыления или с помощью электрофореза с последующей термообработкой. Недостатком использования этих компонентов является растрескивание верхнего слоя покрытия при термоциклировании и термоударах, связанное с высокой хрупкостью оксидов, а также разницей теплофизических характеристик материала подложки и покрытия. Поэтому тугоплавкие оксиды используют в многослойных системах в качестве верхнего слоя (кислородного барьера), ограничивающего диффузию кислорода из окружающей среды в покрытие и обеспечивающего защитные свойства [33, 35, 36].

В качестве основных компонентов при создании интерметаллических и металлокерамических бескислородных покрытий используются тугоплавкие карбиды, алюминиды, силициды, бориды и их сплавы, способные образовывать защитные оксидные пленки при окислении. Эти соединения обладают наибольшей теплоустойкостью, достаточно высоким сопротивлением газовой коррозии и эрозионному уносу, что можно усилить дополнительным легированием, и обладают высокими адгезионными свойствами. Легирующими компонентами выступают Zr, Hf, Si, Al, Cr, Ti и другие компоненты, которые обладают высоким сродством с кислородом. При высокотемпературном окислении они способны образовывать тугоплавкие оксидные пленки соответствующих оксидов на поверхности покрытий (ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 и т. д.) либо комплексные оксиды ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и др.) с высокой защитной способностью.

Анализ литературных данных [33, 35, 37] показывает, что наиболее устойчивыми к высокотемпературному (< 1600 °С) окислению в условиях агрессивной среды являются покрытия на основе силицидов металлов IV–VI групп (Mo, Ti,

V, W, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева и SiC. Защитное действие силицидных покрытий объясняется способностью окисляться при высокой температуре в присутствии кислорода до SiO_2 , который образует сплошную стеклообразную или плотную кристаллическую газонепроницаемую пленку, способную к самозалечиванию. Однако дальнейшее окисление приводит к росту внутренних напряжений и возникновению трещин в силициде, которые доходят до подложки и приводят к разрушению покрытия в целом. Также одними из главных недостатков тугоплавких силицидов являются склонность к быстрому разрушению в результате межкристаллитной коррозии при 400–600 °С, известной под названием «чумы» [34–36], и существенные различия в ТКЛР по сравнению с УМ. Дополнительное легирование помогает устранить эти недостатки в той или иной мере. Поэтому силицидные жаростойкие покрытия преимущественно многокомпонентные или комплексные. Основой большинства из них является MoSi_2 , который обладает наибольшей жаростойкостью среди остальных силицидов [34–36].

Однослойное покрытие редко удовлетворяет всем предъявляемым требованиям, в том числе технологическим, поэтому в последнее время основное внимание уделяется разработке и созданию систем многослойных композиционных покрытий функционального назначения. Однослойные покрытия используются чаще всего в качестве барьерных слоев, отделяющих основное покрытие от подложки.

Многослойные покрытия

Многослойные высокотемпературные покрытия можно классифицировать по типу материала, используемого в качестве основного слоя, и способам их получения.

Тугоплавкие соединения, находящиеся в вязком пластичном состоянии во время эксплуатации, используются для создания основного слоя в высокотемпературных покрытиях. В качестве связующих для таких покрытий чаще всего используют боро- и алюмоборосиликатные стекла, в которые дополнительно вводят бориды, силициды, нитриды, карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева для повышения жаропрочности. При 1200–1400 °С происходит размягчение стекломатрицы, что приводит к релаксации термических напряжений, возникающих в покрытиях. Основные этапы формирования стеклокерамических покрытий на основе силикатных стекол и тугоплавких соединений можно рассмотреть на примере покрытия М-46, которое использовалось для защиты носового обтекателя фюзеляжа и 44-секции носка крыла

орбитального космического самолета «Буран», изготовленных из углеродно-керамических композиционных материалов (УККМ) класса C–SiC.

Покрытия типа М-46 представляют собой систему силикатное стекло – дисилицид молибдена, наносимую на углеродный материал (УМ) шликерно-обжиговым методом [18]. Нанесли шликерную суспензию, состоящую из смеси порошков алюмоборосиликатного стекла (SiO_2 41–47 мас. %, B_2O_3 8–10 мас. %, Al_2O_3 1–3 мас. %) и 40–50 мас. % MoSi_2 в органическом связующем, методом пневматического распыления или кистью. Формирование покрытия происходит после термообработки высушенного шликерного слоя в инертной атмосфере при 1300–1500 °С в течение 30 мин. При этих температурах формируется жаростойкая матрица с частицами дисилицида и бориды молибдена, равномерно распределенными в ней. Кроме того, стеклокерамические покрытия дают газонепроницаемую гибкую пленку и имеют высокие диэлектрические свойства при повышенных температурах [36–39].

Проведенный анализ литературы выявил, что наиболее часто применяемыми материалами защитных покрытий являются карбиды (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC), оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , HfO_2 , CeO_2), нитриды (Si_3N_4 , TiN , BN , AlN), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2) тугоплавких металлов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (рис. 1).

Описаны [38] гетерогенные покрытия на основе боросиликатного стекла ($\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) с добавкой дисилицида молибдена MoSi_2 , полученные шликерно-обжиговым методом. Преимуществами этих покрытий являются их высокая окислительная стойкость и пластичность при 1400–1500 °С. Их недостаток — многослойное (3–5 слоев) нанесение шликерного покрытия с проведением высокотемпературного обжига после нанесения каждого шликерного слоя. Кроме того, при длительной высокотемпературной выдержке в окислительной атмосфере в стекле образуются кристаллические фазы (α -кварц и α -кристобалит), что способствует локальному растрескиванию и увеличению скорости окисления. Для получения газоплотного стекловидного покрытия в систему дополнительно вводят Al_2O_3 при следующем соотношении, мас. %: MoSi_2 40–50, B_2O_3 8–10, SiO_2 41–47, Al_2O_3 1–3. Введение максимально возможного количества MoSi_2 увеличивает жаростойкость и тугоплавкость покрытия, но при содержании его в покрытии более 50 % затрудняется формирование беспористого стекловидного покрытия, что способствует ухудшению жаростойкости. При содержании MoSi_2 менее 40 % снижается температура эксплуатации покрытия до 1500 °С, что ограничивает его применение. Оксиды бора и алюминия уменьшают способность к кристал-

лизации и структурированность легированного стекла, делают покрытие более стабильным по свойствам и технологичным при изготовлении. Введение Al_2O_3 улучшает смачивание покрытием углеродной подложки, при температуре выше 1600°C способствует повышению вязкости покрытия, что существенно замедляет скорость разрушения покрытия. Шликерная суспензия наносится на поверхность защищаемых деталей пневматическим распылением или кистью. После высушивания осажденного шликерного слоя производится термообработка образцов в инертной среде при $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ в течение 30 мин для формирования покрытия. Стеклообразные составляющие, находясь при формировании покрытия в расплавленном состоянии, образуют жаростойкую стеклообразную матрицу с равномерно распределенными в ней частицами дисилицида и борида молибдена. Формирование переходного слоя на границе покрытие – подложка с монотонно изменяющимися свойствами приводит к повышению адгезии покрытия с подложкой. Для получения газоплотного покрытия оптимальной толщины ($200\text{--}300$ мкм) по этой технологии наносят 2–3 слоя.

Преимуществом рассмотренных покрытий является их высокая стойкость к тепловым ударам. Это связано с близким ТКЛР материала покрытия и углеродсодержащей подложки, высокой термостабильностью фазового состава и тем, что при 1200°C материал покрытия находится в вязко-пластичном состоянии, что способствует самозалечиванию локальных дефектов, возникающих в покрытии в процессе эксплуатации.

Создано [40] защитное покрытие следующего состава, мас. %: SiO_2 0,1–10, SiB_4 0,1–0,5, MoSi_2 0,2–5, SiC 1,5–10, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ (поликарбосилан) — остальное. Покрытие обладает повышенной растекаемостью и температуростойкостью на КМ при рабочих температурах до 1600°C . Для приготовления суспензии защитного покрытия поликарбосилан в количестве 98,1 мас. % помещали в стеклянную емкость и смешивали с мелкодисперсными порошками с размером частиц 1,5 мкм. Нанесение по-

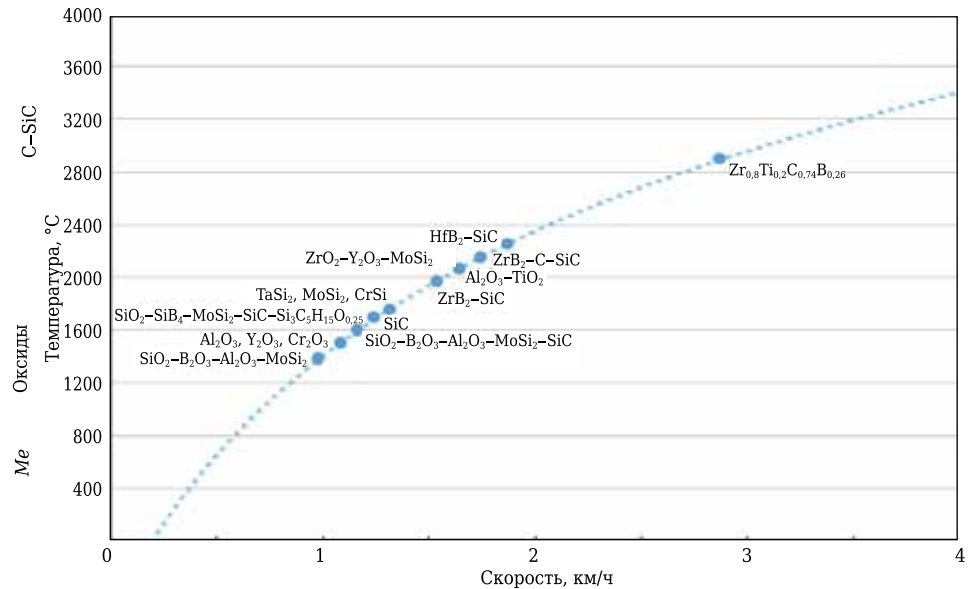


Рис. 1. Динамика увеличения скорости полета и температуры поверхности летательных аппаратов в зависимости от состава их покрытий

крытия осуществляли следующим образом: полученную суспензию заливали в эксикатор и пропитывали в ней образцы волокнистых КМ систем $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC в течение 10 ч при комнатной температуре. После пропитки образцы сушили при 150°C в течение 3 ч. Формирование покрытия происходило в инертной среде до 700°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Авторами установлено, что введение в композицию SiC и $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ увеличивает температуростойкость КМ. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в процессе формирования покрытия появляется сложная кристаллическая фаза $2\text{SiO}_2\cdot\text{MoSiO}_2\cdot\text{SiB}_4$, которая обеспечивает хорошую растекаемость покрытия и повышенную температуростойкость КМ систем $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC .

Вышеупомянутое покрытие модифицировали [41] и предложили следующий его состав, мас. %: SiO_2 12–15, SiB_4 1–5, MoSi_2 20–30, SiC 0,5–3, Si_3N_4 0,5–3, BaO 1–5, TiC 0,5–4, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ — остальное. Покрытие обладало повышенной термостойкостью и адгезией к КМ при рабочих температурах до 1600°C . Для приготовления суспензии поликарбосилан в количестве 64,5 мас. % помещали в стеклянную емкость и смешивали в течение 1 ч с мелкодисперсными порошками (1–5 мкм) следующего состава, мас. %: SiO_2 12, SiB_4 1, MoSi_2 20, SiC 0,5, Si_3N_4 0,5, BaO 1, TiC 0,5. Суспензию вязкостью 14 с (по ВЗ-246) заливали в эксикатор и пропитывали в ней образцы волокнистых КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, C--SiC в течение 15 ч при комнатной температуре. После пропитки образцы сушили при 150°C в течение 3 ч. Формирование покрытия происходило в инертной среде при 800°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты рентгенофазового анализа покрытия показали, что в процессе его формирования образуются сложные кристаллические фазы $3\text{SiO}_2\cdot\text{SiC}$ и $2\text{Si}_2\text{N}_4\cdot\text{SiB}_4\cdot\text{BaO}$. Исследование структуры покрытия электронно-микроскопическим методом свидетельствует, что она имеет мелкокристаллическое строение с равномерным распределением кристаллических фаз. Полученные кристаллические фазы $3\text{SiO}_2\cdot\text{SiC}$ и $2\text{Si}_2\text{N}_4\cdot\text{SiB}_4\cdot\text{BaO}$ и равномерная мелкокристаллическая структура обеспечивают повышение термостойкости и адгезии покрытия к защищаемому КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, C--SiC при рабочих температурах до 1600°C . Температуроустойчивость КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC с предлагаемым защитным покрытием при температуре нагрева 1600°C соответственно в 1,7, 2,5 и 2,25 раза выше, чем у КМ с покрытием прототипа (SiO_2 0,1–10, SiB_4 0,1–0,5, MoSi_2 0,2–5, SiC 1,5–10, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ — остальное).

Предлагается [42] высокотемпературное покрытие следующего состава, мас. %: Si 4–6, B 2–4, HfO_2 60–65, HfB_2 6–10, Ta_2O_5 10–15, HfSi_2 7–10, SiB_4 2–4. Совместное введение силицида гафния и борида кремния при заявленных соотношениях компонентов в покрытии повышает стойкость к окислению УККМ при 2000°C . Высокотемпературное покрытие наносили на подложку из УККМ методом пневматического распыления. Образцы сушили в термощкафу при 80°C . Дальнейшее формирование покрытия происходило в печи с силитовыми нагревателями при $1350\text{--}1370^\circ\text{C}$ в течение 20–30 мин. Далее защитное покрытие испытывали на жаростойкость при 2000°C в течение 30 циклов по 50 с. Эффективность защитного действия покрытия определяли по убыли массы образцов. Убыль составила менее 1 мас. %, что подтверждает наличие внутреннего эффекта самозалечивания, устраняющего диффузию кислорода воздуха вглубь образца и препятствующего окислению УККМ. Применение этого покрытия позволяет обеспечить работоспособность узлов и деталей из УККМ и повысить надежность изделий авиационной техники в 1,5–2 раза.

Предлагается [43] следующий состав для получения жаростойкого покрытия, мас. %: HfB_2 95, C 5 (сажа, кокс, графит искусственный), работающего в окислительной среде до 2000°C в 5 %-ном водном растворе карбоксиметилцеллюлозы в объемном соотношении 1:1. Композицию наносили методом пневматического распыления или кисточкой. Формирование покрытия системы $\text{HfB}_2\text{--SiC--Si}$ с подслоем из карбида кремния, выполняющим барьерные функции, проводили силицированием в парах кремния при $(1800\pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч при остаточном давлении в вакуумной камере не выше $1\cdot 10^3$ Па. При отсутствии карбида кремния как в объеме покры-

тия, так и в поверхностном слое УМ приводит к их «сращиванию», и в системе покрытие – УМ исчезает четкая граница, что способствует увеличению адгезии между покрытием и подложкой.

Авторы публикации [44] спроектировали и воспроизвели карбидное покрытие на основе карбида, титана, углерода и бора ($\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{C}_{0,74}\text{B}_{0,26}$) путем реактивной инфильтрации расплава и пакетной цементации в УУКМ. Полученный материал в сравнении с существующими высокотемпературными керамическими покрытиями демонстрирует превосходную стойкость к абляции в интервале $2000\text{--}3000^\circ\text{C}$. Разработанное карбидное покрытие представляет собой твердый раствор замещения Zr--Ti , содержащий карбоновые пустоты, которые произвольно заполняются атомами бора. Благодаря герметизирующей способности керамических оксидов, медленной диффузии кислорода, а также плотности распределения градиента керамики скорость износа защитных оксидных слоев, формируемых во время абляции, ниже, что способствует стойкости к абляции.

В рассмотренных работах для нанесения покрытий преимущественно были использованы метод пневматического распыления, нанесение кистью и пропитка. При формировании покрытия приобретают различные структуры. По наиболее общим признакам структуры неорганических покрытий классифицируют на кристаллические, аморфные и стеклокристаллические.

Кристаллические структуры

Кристаллическое строение имеют, как правило, большинство оксидных, металлических и другие покрытия. По виду кристаллические структуры можно разделить на однородные, слоистые, столбчатые и зернистые микроструктуры [35].

Однородная кристаллическая структура свойственна твердым растворам и монокристаллам. В слое покрытия при благоприятных условиях полностью воспроизводится кристаллографическая ориентация поверхности покрываемого кристалла.

Если компоненты системы субстрат – диффузионное покрытие частично взаимно растворимы, то концентрация внедряемого элемента в поверхностном слое изделия стремится к предельному значению, которое определяется условиями равновесия поверхности с окружающей средой. После достижения предела растворимости на поверхности изделия образуется новая фаза с более высоким содержанием внедряемого элемента. Образование новой фазы обуславливается химической реакцией. При длительной термообработке возможно последовательное возникновение нескольких новых фаз, располагающихся одна над другой. Такое образование многослойного диффузионного

покрытия на молибдене в результате последовательного борирования и силицирования показано на рис. 2. Слои представлены в следующем порядке: Mo, MoB, Mo_5SiB_2 , Mo_5Si_3 , MoSi_2 . С течением времени эти фазы распространяются вглубь подложки.

Данная слоистость структуры покрытия вызвана физико-химическими процессами (см. рис. 1). Покрытие на основе Al_2O_3 , нанесенное методом плазменного напыления, имеет *слоистую* структуру, которая вызвана технологическими особенностями (рис. 3) [35, 46]. На рис. 3 хорошо видны границы между подложкой и покрытием, между частицами, а также отчетливо различаются два слоя, каждый из которых представлен отдельной фазой.

Слоистая структура покрытия получается путем последовательного наложения слоев разной породы друг на друга. Такие покрытия в разнообразных вариантах широко распространены в настоящее время.

Столбчатые структуры возникают при электролитическом осаждении металлов из рас-

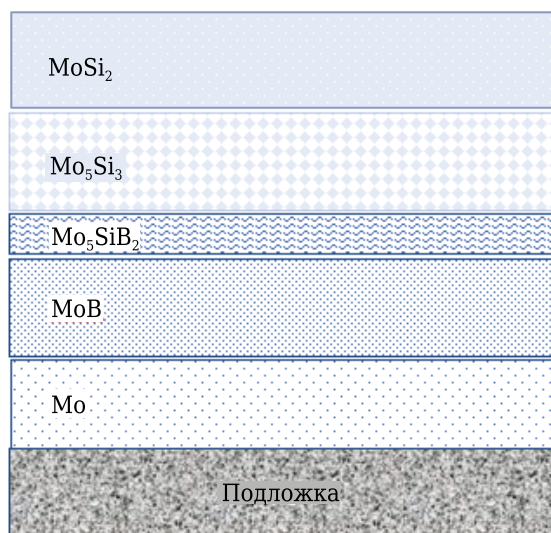


Рис. 2. Схема многослойной структуры диффузионного покрытия

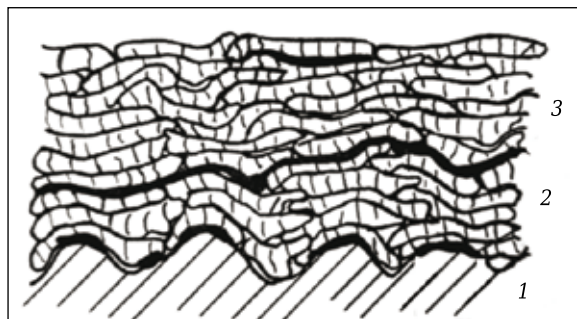


Рис. 3. Схема слоисто-ячеистой структуры плазменного покрытия: 1 — подложка; 2 — граница между подложкой и покрытием; 3 — остальные напыленные слои

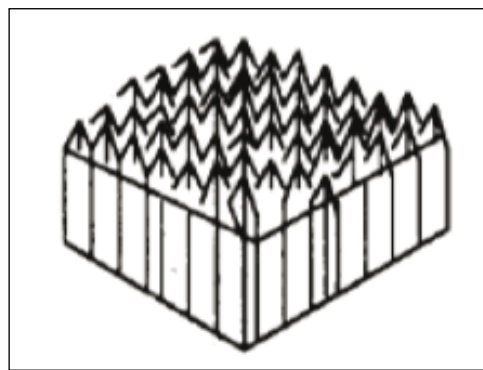


Рис. 4. Схема столбчатой структуры плазменного покрытия

плавов солей. Такие покрытия обладают ярко выраженной текстурой, ось которой совпадает с одним, наиболее плотноупакованным направлением кристаллографической решетки субстрата (рис. 4) [35, 47].

Переход от слоистой структуры к столбчатой возможен при простом изменении кинетических факторов. Например, пироуглеродные покрытия, получаемые газофазным методом, при скорости осаждения 50 мкм/ч имеют слоистую структуру, а при скорости 5 мкм/ч — более плотную столбчатую.

Стеклообразные (аморфные) структуры

Стеклообразным типом структур обладают прежде всего силикаты. Выделяют однородную и ликвационную (распадающуюся на жидкие фазы, которые после затвердевания остаются в стеклообразном состоянии) стеклообразные структуры. Типичные стеклообразные простые и сложные вещества являются классическим примером однородных твердых тел. Их структуры различаются только на атомном уровне. Стеклообразная однородная структура присуща стеклянным прозрачным покрытиям. Такие покрытия включают кристаллические новообразования на границе раздела с подложками. Также в них обнаруживаются неоднородности технологического происхождения.

Степень однородности стекла, тип ликвации и структура стекла влияют на свойства стекловидных покрытий. Малостойкие ликвационные участки поверхности являются местами проникновения агрессивной среды. Для увеличения химической стойкости покрытий необходимо получать максимально однородную структуру либо структуру с высококремнеземистой матрицей.

Большинство оксидных прозрачных пленок, полученных методом осаждения из растворов гидролизующихся соединений и пиролизом, имеют аморфную структуру. Кристаллическая фаза в них появляется после нагрева до 300–900 °С.

Стеклокристаллические структуры

Стеклокристаллические покрытия содержат как кристаллические, так и стеклообразные фазы. Стеклообразующими компонентами в них являются силикаты, а кристаллические фазы формируются из разнообразных веществ. В момент формирования эти покрытия находятся в виде пиромуспензий или пиропаст (силикатный расплав с твердыми частицами). В суспензиях твердые частицы отделены друг от друга, а в пастах соприкасаются и лишь объем между частицами заполнен расплавом. Твердые части различаются по своей природе и происхождению (генезису). Одни из них остаются неизменными за время формирования, другие могут выкристаллизовываться из расплавленной среды. Стеклокристаллические покрытия можно разделить на два типа: покрытия с нерастворенной дисперсной фазой (стеклооксидные, стеклосилицидные, стеклометаллические и т. д.) и покрытия с выкристаллизованной из раствора дисперсной фазой (ситаллизированные и заглушенные силикатные эмали и глазури).

Покрyтия с нерастворенной дисперсной фазой

Нерастворимая дисперсная фаза, вводимая перемешиванием, часто называется наполнителем. При формировании таких покрытий частицы наполнителя не должны вступать в реакцию между собой, с расплавом и подложкой, чтобы сохранить свойства. Допустимо лишь незначительное взаимодействие на границе частица – расплав. Как известно, в системах с силикатным связующим положительный эффект достигается с многими тугоплавкими наполнителями, такими как оксиды, минералы, бескислородные соединения, дисперсные металлы и сплавы, интерметаллические добавки и т. п.; при формировании таких покрытий частицы наполнителя практически не разрушаются и не растворяются в расплаве.

В процессе образования покрытий важную роль играет смачивание твердых частиц расплавленной дисперсионной средой. Агрегативная устойчивость дисперсных частиц зависит от смачивающей способности дисперсионной жидкой среды. Суспензии, частицы которых смачиваются жидкой средой, называются агрегативно-устойчивыми. Агрегативная устойчивость суспензий, состоящих из силикатных расплавов и наполнителей, также зависит от смачивающей способности расплавов и их сродства с дисперсными частицами. Суспензии тугоплавких оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 и керамических наполнителей в силикатных связующих устойчивы, а суспензии металлов расслаиваются и разделяются на два слоя: твердый металлический и силикатный жидкий. Рассла-

ивание возникает из-за различия химической природы жидкой и твердой фаз.

Покрyтия с выделившейся дисперсной фазой

Покрyтия на основе расплавленных силикатов кристаллизуются при охлаждении. Различают две разновидности тонкодисперсной кристаллизации, исходя из размеров выделяемых кристаллов и их объемной концентрации, — глушение и ситаллизация. Глушение вызывается частицами размерами более 0,5 мкм, количество которых в общем объеме не превышает 15 %. Ситаллизация — выделение кристаллических частиц размерами менее 0,5 мкм, объемная концентрация которых достигает 50–90 %. Кристаллизация может наступать через стадию ликвации.

Структура ситаллового покрытия зависит от того, как происходит кристаллизация. На структуру влияют также природа выделяющихся кристаллических частиц, режим термообработки, исходный состав покрытия и другие факторы. Входящий в состав ситалловых покрытий Li_2O обеспечивает плавкость и высокую кристаллизационную способность исходных материалов. Соединения с низким содержанием кремнезема (Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_5$, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) в кристаллической фазе позволяют получить покрытия, устойчивые к воздействию кислот.

Для получения покрытий с высокой температурой размягчения объемная концентрация кристаллических фаз должна быть увеличена до 70–90 %. Образование кристаллических фаз происходит из различных форм кремнезема (кристоалит, тридимит, кварц) и других тугоплавких соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что формирование новых высокотемпературных покрытий происходит методом совершенствования известных покрытий путем модификации их рецептуры и разработки нового способа формирования, которые обеспечивают получение покрытий с более качественными характеристиками.

- Основными материалами покрытий являются оксиды, карбиды, бориды и их композиции (рис. 5).

- Максимальные температуры эксплуатации, приведенные в литературе, составляют 2000–3000 °C, но подходы, обеспечивающие работоспособность материалов до 3000 °C и выше при значительных механических нагрузках в окислительной среде, остаются не до конца ясными.

- Окисление высокоогнеупорных карбидов (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC) снижает температурный диапазон эксплуатации до 2000 °C. Структурные превращения материалов в процессе экс-

плутации, ведущие к появлению микротрещин из-за снижения прочности покрытия, также снижают его эффективность, что не позволяет предсказать время их защитного действия.

- Введение в композицию соединений, образующих при высоких температурах жидкую фазу, способствует самозалечиванию микротрещин и минимизации дефектности покрытия в целом. Однако при этом снижается стабильность покрытия, как правило, из-за кристаллизации стекловидной пленки, которая сопровождается резким увеличением скорости окисления.

- При создании защитных покрытий на вольфрамах разного типа следует учитывать состав одно- и многослойных покрытий, технологию нанесения и способ формирования покрытий,



Рис. 5. Ситализированная структура покрытия (силикатная эмаль с выкристаллизованными из расплава частицами TiO_2) [35]

которые отвечали бы комплексу предъявляемых требований в полной мере.

Библиографический список

- Хасаншин, Р. Х.** Электроразрядные процессы при облучении стекол К-208 и CMG электронами с энергией в диапазоне от 10 до 40 кэВ / Р. Х. Хасаншин, Л. С. Новиков, Л. С. Гаценко, Я. Б. Волкова // Перспективные материалы. — 2015. — № 1. — С. 22–30.
- Ferguson, D. C.** The best GEO daytime spacecraft charging index / D. C. Ferguson, S. C. Wimberly // Proc. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. — 2013. — January. — P. AIAA 2013-0810. DOI: 10.2514/6.2013-810.
- Cho, M.** Number of arcs estimated on solar array of a geostationary satellite / M. Cho, S. Kawakita, M. Nakamura [et al.] // J. Space. Rockets. — 2005. — Vol. 42, № 4. — P. 740–748. <https://doi.org/10.2514/1.6694>.
- Khasanshin, R. H.** Structural changes of surfaces of spacecraft solar array protective glasses being irradiated by 20 keV electrons / R. H. Khasanshin, L. S. Novikov // Advances in Space Research. — 2016. — № 57. — P. 2187–2195.
- Gedeon, O.** Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation / O. Gedeon, J. Zemek, K. Jurek // J. Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 354, Iss. 12/13. — P. 1169–1171. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.12.125.
- Хасаншин, Р. Х.** Изменение оптических свойств функциональных поверхностей космических аппаратов при совместном воздействии электронов и ультрафиолета / Р. Х. Хасаншин, А. Б. Надирадзе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2013. — № 3. — С. 73–78.
- Gavenda, Tadeáš.** Volume changes in glass induced by an electron beam / Tadeáš Gavenda, Ondrej Gedeon, Karel Jurek // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2014. — Vol. 322. — P. 7–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.017>.
- Хасаншин, Р. Х.** Изменения спектра пропускания стекла марки К-208 под действием ионизирующих излучений и молекулярных потоков / Р. Х. Хасаншин, Л. С. Новиков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2014. — № 7. — С. 83–87.
- Полежаев, Ю. В.** Тепловое разрушение материалов / Ю. В. Полежаев, Г. А. Фролов ; под ред. акад. НАН Украины В. В. Скорохода. — Киев : Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. — 288 с.
- Яковлев, А. Д.** Химия и технология лакокрасочных покрытий : уч. для вузов / А. Д. Яковлев. — 3-е изд., перераб. — СПб. : Химиздат, 2008. — 448 с.
- Полежаев, Ю. В.** Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич ; под ред. А. В. Лыкова. — М. : Энергия, 1976. — 392 с.
- Панкратов, Б. М.** Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Б. М. Панкратов, Ю. В. Полежаев, А. К. Рудько ; под ред. д-ра техн. наук В. С. Зуева. — М. : Машиностроение, 1975. — 224 с.
- Михайлов, М. М.** Радиационное и космическое материаловедение : уч. пособие / М. М. Михайлов. — Томск : изд-во Томского политех. ун-та, 2008. — 440 с.
- Яковлев, А. Д.** Лакокрасочные покрытия функционального назначения / А. Д. Яковлев, С. А. Яковлев. — СПб. : Химиздат, 2016. — 272 с.
- Новые наукоемкие технологии в технике : энциклопедия. В 24 т. Т. 16. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов ; под общ. ред. К. С. Касаева. — М. : НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000. — 295 с.
- Душин, Ю. А.** Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках / Ю. А. Душин. — Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1968. — 224 с.
- Модель космоса : научно-информационное издание. В 2 т. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов ; под ред. Л. С. Новикова. — М. : КДУ, 2007. — 1144 с.
- Messenger, S. R.** Low-thrust geostationary transfer orbit (LT2GEO) radiation environment and associated solar array degradation modeling and ground testing / S. R. Messenger, F. Wong, B. Hoang [et al.] // IEEE Transaction on Nuclear Science. — 2014. — Vol. 61, № 6. — P. 3348–3355. DOI: 10.1109/TNS.2014.2364894.
- Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Journal de Physique IV Colloque. — 1993. — 03 (C7). — P. C7-1895–C7-1903. 10/1051/jp4:19937303. jpa-0025194.
- Ткаченко, Л. А.** Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 261–271.

21. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2013. — № 10. — Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
22. **Солнцев, С. С.** Многоцелевое стеклоэмалевое покрытие для защиты литых фасонных деталей газотурбинных двигателей / С. С. Солнцев, В. В. Швагирева, Н. В. Исаева, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 3. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
23. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики / С. С. Солнцев // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932—2007 гг. : юбилейный науч.-техн. сб. — М. : ВИАМ, 2007. — С. 90—99.
24. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 359—368.
25. **Сорокин, О. Ю.** Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / О. Ю. Сорокин, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов, И. В. Осин // Авиационные материалы и технологии. — 2014. — № S6. — С. 11—16.
26. **Солнцев, С. С.** Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова, С. В. Гаврилов // Авиационные материалы и технологии. — 2011. — № 4. — С. 3—8.
27. **Конкин, А. А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. — М. : Химия, 1974. — 376 с.
28. **Симамура, С.** Углеродные волокна / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцуко [и др.] ; пер. с яп. ; под ред. С. Симамуры. — М. : Мир, 1987. — 304 с.
29. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калинин [и др.] ; пер. с англ. ; под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
30. **Бакланова, Н. И.** Жаростойкие неорганические покрытия / Н. И. Бакланова, В. Н. Кулюкин, М. И. Татаринцева [и др.]. — Л. : Наука, 1990. — С. 199.
31. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные покрытия для защиты сплавов и углеродкерамических композиционных материалов от окисления / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, В. В. Швагирева, В. И. Максимов // Конверсия в машиностроении. — 2004. — № 4. — С. 77—80.
32. **Солнцев, С. С.** Жаростойкое покрытие для защиты высокопрочных сложнолегированных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, В. В. Швагирева, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 6. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
33. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие покрытия ; изд. 2-е, перераб. и доп. / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. — М. : Металлургия, 1973. — 400 с.
34. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // J. Phys. IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895—1903.
35. **Аппен, А. А.** Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен. ; изд. 2-е, перераб. и доп. — Л. : Химия, 1976.
36. **Астапов, А. Н.** Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы / А. Н. Астапов, В. С. Терентьева // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2014. — № 4. — С. 52—79.
37. **Бобров, Г. В.** Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование) / Г. В. Бобров, А. А. Ильин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2004.
38. **Пат. 2069208 RU.** Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные материалы / Антонова Е. А., Горбатова Г. Н., Сазонова М. В. и др.
39. **Аснович, Э. А.** Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости / Э. А. Аснович, К. И. Забырина, В. А. Колганова, Б. М. Тареев. — М. : Энергия, 1979. — 240 с.
40. **Пат. 2249571 RU.** Защитное покрытие / Солнцев С. С., Минаков В. Т., Розененкова В. А., Миронова Н. А., Каблов Е. Н., Швеи Н. И., Антонова Г. В., Ямщикова Г. А.
41. **Пат. 2290371 RU.** Защитное покрытие / Солнцев С. С., Розененкова В. А., Каблов Е. Н., Миронова Н. А., Гаврилов С. В.
42. **Пат. 2232738 RU.** Высокотемпературное покрытие / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Ермакова Г. В., Максимов В. И.
43. **Пат. 2082694 RU.** Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой / Родионова В. В., Кравецкий Г. А., Шестакова Н. М. и др.
44. **Zeng, Yi.** Ablation-resistant carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3000 °C / Yi Zeng, Dini Wang, Xiang Xiong [et al.] // Nature Communications. DOI: 10.1038/ncomms15836.
45. **Чеботаревский, В. В.** Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении / В. В. Чеботаревский, Э. К. Кондрашов. — М. : Машиностроение, 1978. — 295 с.
46. **Литовченко, С. В.** Высокотемпературные силициды: свойства и применение / С. В. Литовченко // EastEur. J. Phys. — 2016. — Vol. 3, № 3. — P. 4—24.
47. **Бледнов, В. А.** Моделирование формирования слоистой структуры и пористости плазменных порошковых покрытий с учетом изменяемой топологии поверхности при напылении / В. А. Бледнов, В. И. Иордан, О. П. Солоненко // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2010. — Т. 317, № 5. — С. 82—87.
48. **Кривобоков, В. П.** Плазменные покрытия (свойства и применение) : уч. пособие / В. П. Кривобоков, Н. С. Сочужов, А. А. Соловьев. — Томск : изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. — 136 с. ■

Получено 17.06.20

© Ю. А. Елизарова, А. И. Захаров, 2020 г.

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

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

УДК 666.762.16-127:666.324(575.1)

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ КАОЛИНОВЫХ И СУХАРНЫХ ГЛИН

Получены прочные легковесные огнеупорные материалы кажущейся плотностью от 1060 до 1280 кг/м³ на основе глинистого и непластичного алюмосиликатного сырья с введением низкотемпературной выгорающей добавки пенополистирола (ППС). Диапазон размера пор 0,05–0,35 мм. Определены оптимальный фракционный состав шихты и содержание ППС. Изучены физико-технические свойства огнеупорных образцов, обожженных при 1300–1350 °С.

Ключевые слова: легковесные огнеупоры, каолиновые глины, сухарные глины, выгорающая добавка, пенополистирол (ППС), поризация, размер пор.

Исследовали получение легковесных огнеупорных материалов, которые могут быть использованы для рабочего слоя футеровки высокотемпературных агрегатов. Определяющим фактором являлось создание структуры материала со сферическими и желателно замкнутыми и изолированными порами [1–4]. Данная технология базируется на применении беззольной выгорающей добавки гранул пенополистирола (ППС) [5, 6].

Для исследований использовали обогащенные и необогащенные каолинсодержащие глины, отходы обогащения и сухарные глины. Шамотные наполнители получены из каолиновых глин в результате высокотемпературного обжига,

сухарные глины и кварц-каолиновые отходы обогащения использовали без предварительного обжига. Исходные материалы измельчали в дробилках или шаровых мельницах, а затем пропускали через набор сит для получения шихты разных фракций. Технологические параметры получения легковесной керамики отрабатывали на образцах с наполнителями, различающимися фракционным и минеральным составами (табл. 1).

Предварительно измельченные и пропущенные через сита сырьевые компоненты дозировали и перемешивали. Состав шихты: 60 % наполнителя и 40 % углистой глины. Полученную смесь увлажняли пластифицирующей добавкой

Таблица 1. Характеристика сырьевых материалов

Материал	Серия образца	Содержание, мас. %*		Фракционный состав
		щелочи	Al ₂ O ₃	
Наполнитель				
Шамот	1	0,71	32–34	<0,1 мм 100 %
	2			0,8–0,5 мм 15 %, 0,5–0,1 мм 30 %, < 0,1 мм 55 %
	3	1,32	39–41	2,4–1,4 мм 30 %, < 0,1 мм 70 %
	4			0,8–0,5 мм 15 %, 0,5–0,1 мм 30 %, < 0,1 мм 55 %
Сухарная глина	5	0,65	20,1	2,4–1,4 мм 30 %, < 0,1 мм 70 %
	6			0,8–0,5 мм 15 %, 0,5–0,1 мм 28 %, < 0,1 мм 57 %
Кварц-каолиновый концентрат	7	2,2	29,5	0,8–0,5 мм 15 %, 0,5–0,1 мм 28 %, < 0,1 мм 57 %
	8			2,4–1,4 мм 30 %, < 0,1 мм 70 %
Углистая глина		2,4	34,3	< 2 мкм более 60 %
* На прокаленное вещество.				

* На прокаленное вещество.



М. Х. Руми

E-mail: marinarumi@yandex.ru

в виде 5 %-ного раствора поливинилового спирта. К сырой керамической массе добавляли от 3 до 18 мас. % (сверх 100 мас. % шихты) ППС в виде гранул диаметром от 2,5 до 0,1 мм. Из полученной массы влажностью 8–10 % прессованием при небольшом давлении (~0,1 МПа) получали экспериментальные образцы. Для определения опти-

мального состава легковесных огнеупоров были изготовлены образцы восьми серий (табл. 2).

При получении легковесных огнеупорных материалов важными технологическими переделами являются сушка и обжиг заготовок. Образцы обжигали со скоростью подъема температуры не выше 100 °С/ч с выдержкой при 400–500 °С (удаление ППС) и 1300–1350 °С в течение 1–2 ч. Обжиг

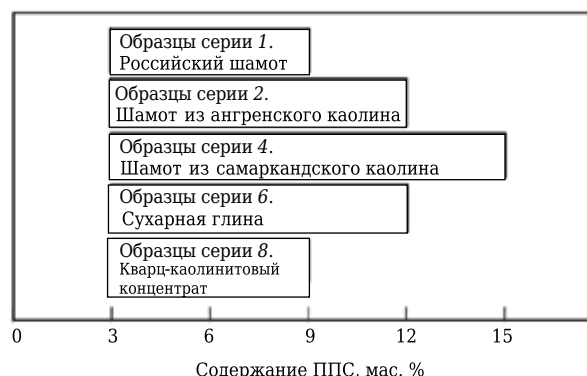


Рис. 1. Области существования легковесных огнеупорных образцов при использовании гранул ППС фракции мельче 1,4 мм (нумерацию серий см. в табл. 1, 2)

проводили в газовой печи периодического действия с автоматическим регулированием температурного режима. На образцах изучали физико-технические свойства. Пористость, плотность и механическую прочность образцов исследовали обычными методами, микропористую структуру образцов — на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) EVO MA 10, минеральный состав — на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (Cu K_α-излучение).

Установлено влияние размера фракций ППС на получение качественных образцов. Использование крупных фракций 2,5–1,4 мм приводило к растрескиванию изделий, по-видимому, из-за упругих деформаций ППС (см. табл. 2). На основе этой фракции удалось получить образцы при небольшом количестве добавки — 3 мас. % (образцы № 11, 21). Составы с фракцией ППС мельче 1,4 мм более технологичны, и на их основе получены образцы с максимальным содержанием выгорающей добавки — до 9–15 % (рис. 1).

Увеличение количества ППС приводит к снижению плотности образцов со всеми видами наполнителя (рис. 2). Вместе с тем исследование влияния концентрации ППС на кажущуюся плот-

Таблица 2. Подбор ППС для получения легковесных огнеупоров

Образцы серии 1					
Образец	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4*	№ 5*
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	18
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 100 %				
Образцы серии 2					
Образец	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10*
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	–
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,1 мм 74 %, < 0,1 мм 10 %				
Образцы серии 3					
Образец	№ 11	№ 12*	№ 13*	№ 14*	№ 15*
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	15
Фракционный состав ППС	2,5–1,4 мм 100 %				
Образцы серии 4					
Образец	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	15
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,5 мм 54 %, < 0,1 мм 30 %				
Образцы серии 5					
Образец	№ 21	№ 22*	№ 23*	№ 24*	№ 25*
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	18
Фракционный состав ППС	2,5–1,4 мм 100 %				
Образцы серии 6					
Образец	№ 26	№ 27	№ 28	№ 29	№ 30*
Количество ППС, мас. %	3	6	9	12	18
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,5 мм 54 %, < 0,1 мм 30 %				
Образцы серии 7					
Образец	№ 31	№ 32	№ 33	–	–
Количество ППС, мас. %	3	6	9	–	–
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 100 %				
Образцы серии 8					
Образец	№ 34	№ 35	№ 36	–	–
Количество ППС, мас. %	3	6	9	–	–
Фракционный состав ППС	1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,5 мм 54 %, < 0,1 мм 30 %				

* Образец растрескался при обжиге.

* Образец растрескался при обжиге.

ность образцов показало, что огнеупор плотностью, которая удовлетворяет требованиям ГОСТ 23037-99 и ГОСТ 5940-2015, можно получить не со всеми видами наполнителя (см. рис. 2). Наиболее поризованный легковесный огнеупор кажущейся плотностью менее 1300 кг/м³ получен на образцах серии 2 с шамотным наполнителем при концентрации ППС от 4 мас. %. Среди образцов с безобжиговыми наполнителями минимальной плотностью обладают образцы серии 6 на основе сухой глины с содержанием ППС от 8 мас. %. В то же время наиболее плотные образцы серии 8 (>1300 кг/м³) получены при использовании кварц-каолиникового наполнителя во всем диапазоне концентраций ППС.

Таким образом, установлено, что огнеупор кажущейся плотностью 1060–1300 кг/м³ может быть получен из шамотных наполнителей и сухой глины с использованием выгорающей добавки в виде гранул ППС диаметром менее 1,4 мм при их концентрации от 4 до 15 мас. %.

Согласно полученным данным (табл. 3) предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ всех образцов намного превосходит требования стандарта ($\geq 3,5$ МПа); особенно выделяются образцы на основе сухой глины, у которых $\sigma_{сж}$ составляет около 24 МПа. Самая высокая усадка ($U > 6$ %) у образцов из сухой глины и кварц-каолиникового концентрата. Образцы на основе разных шамотных наполнителей оказались малоусадочными. Пористость образцов влияет на их механическую прочность, значения которой уменьшаются в более пористых образцах. Сопоставительный анализ полученных данных позволил установить, что наиболее перспективны для получения легковесных огнеупоров массы на основе каолиновых глин (табл. 4). Водопоглощение W , которое косвенно указывает на пористость огнеупора, наибольшее (до 57 %) у шамотных образцов с наименьшим содержанием

щелочей (образцы № 7, 8). В образцах № 18, 20 оно намного меньше (32–33 %), что объясняется высоким содержанием в них щелочей, способствующих уплотнению материала.

По данным рентгенограмм (рис. 3), основными кристаллическими фазами в образцах оптимальных составов являются муллит и кремнезем двух модификаций, что характерно для алюмосиликатных огнеупоров. В то же время замена шамота на основе прокаленных каолинов на сухарную глину приводит к существенному изменению минерального состава образцов, а именно к резкому уменьшению содержания в них кристобалита и муллита с одновременным увеличением количества кварца. Большее содержание муллита в шамотных образцах обеспечивает им более высокую огнеупорность.

Микроструктура образцов характеризуется значительной пористостью, причем присутствуют как крупные поры, так и мелкие. Крупные поры

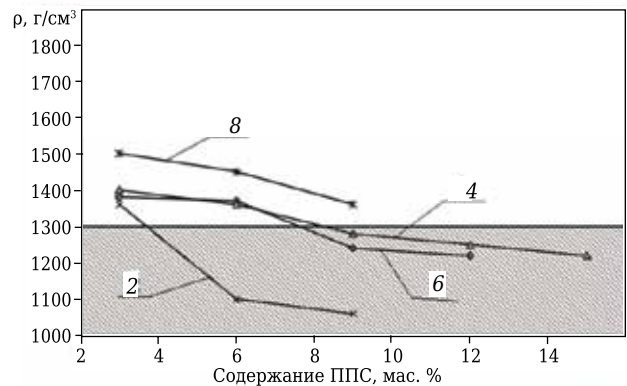


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности ρ образцов легковесного огнеупора с различными наполнителями от количества в них ППС в виде полидисперсной фракции (1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,5 мм 54 %, < 0,1 мм 30 %); цифры на кривых — серия образцов

Таблица 3. Свойства образцов легковесного огнеупора на основе разных наполнителей (см. табл. 1, 2)

Наполнитель	Серия образцов	U, %	ρ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %
Шамот	1	2,5–4,0	900–1300	1,3–5,5	38–68
	2	2,8–3,7	1060–1360	8–13	34–57
	3	3,4	1380	18–19,5	32–35
	4	2,8–4,5	1200–1360	15–18,4	33–38
Сухарная глина	5	4,6–4,8	910	–	–
	6	2,2–6,7	1220–1370	6,4–24,0	21–32
Кварц-каолинитовый концентрат	7	6,1–6,9	1110–1450	1,8–6,3	21–50
	8	4,5–5,7	1360–1520	4,6	26–42

Таблица 4. Свойства образцов легковесного огнеупора оптимальных составов, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 5040-2015

Образец	Содержание ППС, мас. %	U, %	ρ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %	Поры
№ 7	6	2,8–3,7	1100	13,0	46,0	Крупные, 0,1–0,35 мм
№ 8	9	4,5–5,7	1060	8,0	57,0	
№ 18	9	2,8–2,9	1280	18,0	32,0	
№ 20	15	3,4–3,6	1220	15,0	33,0	Мелкие, 1–8 мкм
№ 28	9	2,4–3,4	1240	15,3	40,2	
№ 29	12	6,0–6,4	1220	6,4	40,4	

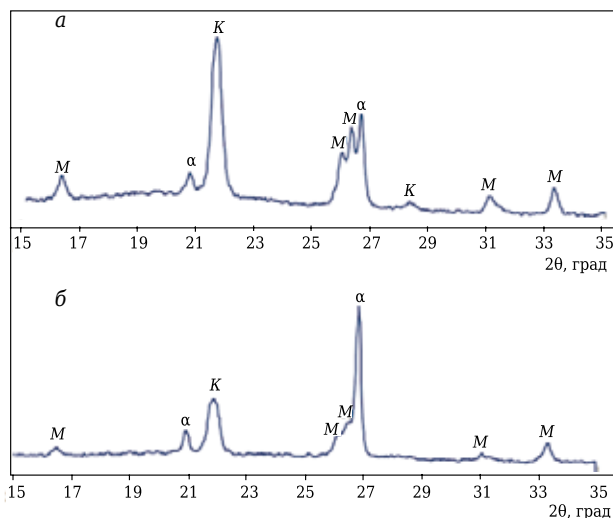


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оптимального состава: *а* — образец № 7 (обжиг при 1350 °С); *б* — образец № 29 (обжиг при 1300 °С); М — муллит; К — кристобалит; α — α-кварц

имеют правильную округлую форму размерами от 0,05 до 0,35 мм и по внешнему виду повторяют форму гранул выгорающей добавки ППС. Сопоставление исходных размеров гранул ППС и размера пор в обожженном образце указывает на интенсивный процесс залечивания пор в сыром материале в процессе высокотемпературного обжига. Так, диаметр 70 % исходных гранул ППС составляет от 1,4 до 0,5 мм, в то время как диапазон размера пор в обожженном образце от 0,35 до 0,05 мм, что указывает на четырехкратное уменьшение исходных размеров пор после выгорания добавки. По-видимому, упругое сжатие гранул ППС при прессовании, сушке и усадке при обжиге является причиной такого эффекта. В перемычках крупных пор располагаются более мелкие поры порядка 1–8 мкм, которые образуются в результате выгорания и усадки углистой глины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить зависимость структуры и физико-

Библиографический список

1. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю. П. Горлов. — М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.
2. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1996. — 607 с.
3. Химическая технология керамики ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
4. Дмитриев, К. С. Пористая керамика: современное состояние и перспективы / К. С. Дмитриев // Международный журнал экспериментального образования. — 2016. — № 7. — С. 152–154.

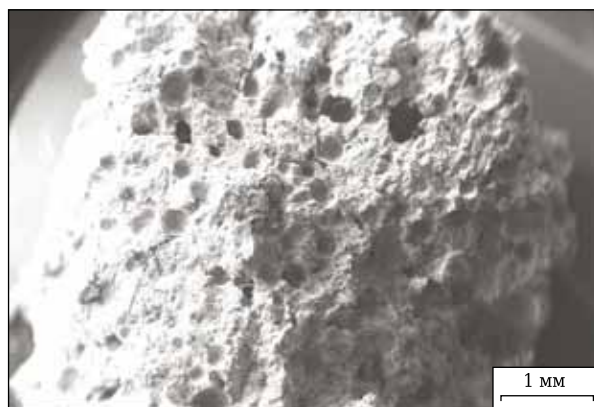


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности обожженного при 1350 °С шамотного образца № 7 с 6 мас. % ППС

технических свойств легковесных огнеупорных материалов, обожженных при 1300–1350 °С, на основе различных наполнителей от количества и фракционного состава гранул ППС. Существенным моментом является определение оптимального количества ППС, которое составляет от 6 до 15 мас. %. Улучшение пористой структуры и физико-технических свойств образцов обеспечивает следующий фракционный состав гранул ППС: 1,4–0,8 мм 16 %, 0,8–0,5 мм 54 %, мельче 0,1 мм 30 %.

Получены образцы прочных легковесных огнеупорных материалов кажущейся плотностью от 1060 до 1280 кг/м³ на основе шамотных и сухарных наполнителей разной огнеупорности. Изучено влияние различных наполнителей на поризацию, минеральный состав и макроструктуру образцов после спекания. Установлено, что образцы на основе сухой глины не уступают шамотным как по механической прочности, так и по степени поризации, хотя фазовый состав образцов с меньшим содержанием муллита косвенно указывает на их более низкую огнеупорность.

Результаты исследований микроструктуры обожженных образцов показали интенсивный процесс залечивания пустот после выгорания ППС, ведущий к четырехкратному уменьшению размеров пор, которые составляют 0,05–0,35 мм.

5. Пат. 2615007 Российская Федерация. Композиция для изготовления легковесных огнеупоров / Полубесов Сергей Геннадьевич. — № 2016108470 ; заявл. 10.03.2016 ; опубл. 03.04.2017, Бюл. № 10.
6. Соков, В. В. Создание легковесных огнеупоров на основе активной выгорающей добавки / В. В. Соков // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 62, 63. ■

Получено 15.04.20

© Э. М. Уразаева, М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова,
Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова,
М. А. Зуфаров, 2020 г.

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

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

УДК 666.3:546.28'171]:621.914.22

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

Систематизированы результаты силового, теплового и комбинированного анализов напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики. Взаимосвязи, выявленные при системном анализе данных, являются базой для уточнения физических моделей разрушения изделий из Al_2O_3 -TiC-керамики при эксплуатации.

Ключевые слова: системный анализ, компьютерная инженерия, Al_2O_3 -TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), интенсивность напряжений, статистическая характеристика.

ВВЕДЕНИЕ

Создание технологии изготовления высокоточных керамических изделий предполагает выполнение специального комплекса экспериментально-теоретических исследований [1–3]. Установлено [4, 5], что под действием комплекса тепловых и силовых нагрузок при шлифовании на поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики образуется поверхностный слой (ПС), состоящий из четырех подслоев, каждый из которых имеет оригинальную структуру, отличающуюся от исходной структуры спеченной керамики. ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики, являясь неотъемлемой частью изготовленных изделий, значительно влияет на характер их износа и разрушения при эксплуатации [6].

В основе разрушения ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики находится взаимосвязь специфическое напряженно-деформированное состояние — элементарный акт разрушения, определяющая одновременное образование эксплуатационных дефектов в изолированных областях [7]. Трудности, возникшие при описании этой взаимосвязи, были решены с использованием созданной методологии компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики, контактирующего с упругим телом [8, 9]. Эта методология, реализованная в виде со-

вокупности расчетных схем и автоматизированной системы термпрочностных расчетов, апробирована при изучении ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики. Основные закономерности напряженно-деформированного состояния внешнего и внутреннего подслоев ПС этой керамики при силовом (СА — силовое нагружение), тепловом (ТА — тепловое нагружение) и комбинированном (КА — силовое и тепловое нагружение) анализах приведены в статьях [10–12]. Несмотря на достаточно глубокое изучение напряженного состояния ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики эти результаты не были сведены в стройную систему, что уменьшало их информативность для практических приложений.

Цель настоящей работы — установить степень влияния разных видов нагружения на напряженное состояние ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики с использованием систематизированных результатов расчетов интенсивности напряжений σ_i в контрольных точках (КТ) при СА, ТА и КА.

Статья является заключительной в цикле публикаций [10–12].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Систематизация результатов численных экспериментов выполнена с использованием четырех статистических характеристик (наименьшие $\sigma_{\min}$, наибольшие $\sigma_{\max}$, средние $\sigma_{\text{ср}}$ и стандартное отклонение s для σ_i), рассчитанных при СА, ТА и КА в КТ ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики [10–12]. В систематизированном виде эти данные представлены в виде 24 столбчатых диаграмм, классифицированных на четыре группы по чис-



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

лу статистических характеристик. Каждая группа состоит из шести диаграмм по числу поверхностей с выделенными КТ ($C1$ — поверхность зерна, примыкающего к межзеренной фазе; $C2$ — поверхность межзеренной фазы, примыкающей к зерну; $C3$ — поверхность межзеренной фазы, примыкающей к матрице; $C4$ — поверхность матрицы, примыкающей к межзеренной фазе; $C5$ — поверхности зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к пластически деформированному слою; $C6$ — поверхность слоя, примыкающего к зерну, межзеренной фазе и матрице). На каждой диаграмме приведены четыре блока из трех столбцов, причем каждый блок характеризует определенную систему ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики (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).

Разработанная методика анализа степени влияния разных видов нагружения на статистические характеристики для σ_i предусматривала качественную и количественную оценку. Качественная оценка проведена как в поверхностях, так и в системах ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики с выделением вида нагружения, при котором зафиксированы наибольшее значение статистической характеристики и последовательность ее уменьшения. Для количественной оценки использовали коэффициент, характеризующий отношение значений определенной статистической характеристики при двух разных нагружениях в фиксированной поверхности. Этот коэффициент обозначен K_{ijl} , где i — номер отношения «видов анализов» (1 — TA/CA, 2 — KA/CA, 3 — KA/TA); j — номер статистической характеристики (1 — $\sigma_{мин}$, 2 — $\sigma_{макс}$, 3 — $\sigma_{ср}$, 4 — s); l — обозначение поверхности (1–6 — поверхности $C1$ – $C6$ соответственно). Например, коэффициент K_{212} определяет значение отношения $\sigma_{мин}$ при TA к $\sigma_{мин}$ при CA в поверхности $C2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диаграммы, определяющие влияние вида нагружения на $\sigma_{мин}$, $\sigma_{макс}$, $\sigma_{ср}$ и s для σ_i в поверхностях $C1$ – $C6$ ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1–4, показаны на рис. 1–4. Результаты свидетельствуют: (1) о заметных различиях в значениях статистических характеристик $\sigma_{мин}$, $\sigma_{макс}$, $\sigma_{ср}$ и s для σ_i для системы № 1 и систем № 2–4; (2) о внешне хаотичном влиянии вида нагружения на $\sigma_{мин}$, $\sigma_{макс}$, $\sigma_{ср}$ и s . Между тем детальный анализ этих диаграмм позволил выявить важные взаимосвязи между видом нагружения и напряженным состоянием ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики. Последовательно рассмотрим эти результаты по каждому блоку во всех группах диаграмм.

На рис. 1 показано влияние вида нагружения на $\sigma_{мин}$. Видно, что в поверхности $C1$ наибольшее влияние на $\sigma_{мин}$ оказывает силовое нагружение (см. рис. 1, а), причем в системе № 1 $\sigma_{мин}$ уменьшается в последовательности CA → TA → KA, в системах № 2, 3 и 4 — в последовательности CA → KA → TA. Значения коэффициентов для этой поверхности: K_{111} 0,68, 0,53, 0,22 и 0,27; K_{211} 0,50, 0,85, 0,95 и 0,99; K_{311} 0,73, 1,61, 4,26 и 3,71 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях $C2$ и $C3$ наибольшие $\sigma_{мин}$ характерны для комбинированного нагружения (см. рис. 1, б, в). Степень влияния нагружения на $\sigma_{мин}$ в системе № 1 уменьшается в последовательности KA → CA → TA, в системах № 2–4 — в последовательности KA → TA → CA. Значения коэффициентов для поверхности $C2$: K_{112} 0,81, 1,19, 1,36 и 1,5; K_{212} 1,55, 1,23, 2,06 и 2,02; K_{312} 1,91, 1,03, 1,52 и 1,35 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности $C3$: K_{113} 0,87, 1,02, 1,08 и 1,18; K_{213} 1,69, 1,43, 1,69 и 1,62; K_{313} 1,93, 1,41, 1,57 и 1,38 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. В поверхности $C4$ наибольшее влияние на $\sigma_{мин}$ оказывает силовое нагружение, а тепловое и комбинированное нагружения одинаково действуют на $\sigma_{мин}$ (см. рис. 1, г). Значения коэффициентов: K_{114} 0,95, 0,47, 0,14 и 0,27; K_{214} 0,95, 0,47, 0,14 и 0,27; K_{314} 1, 1, 1 и 1 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях $C5$ и $C6$ наибольшее влияние на $\sigma_{мин}$ в системе № 1 оказывает силовое нагружение, в системах № 2–4 — комбинированное (см. рис. 1, д, е). В системе № 1 $\sigma_{мин}$ уменьшается в последовательности CA → KA → TA, в других системах — в последовательности KA → CA → TA. Значения коэффициентов для поверхности $C5$: K_{115} 0,47, 0,21, 0,29 и 0,15; K_{215} 0,78, 1,55, 1,55 и 1,31; K_{315} 1,66, 7,47, 5,36 и 8,76 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности $C6$: K_{116} 0,18, 0,22, 0,08 и 0,06; K_{216} 0,53, 1,22, 1,15 и 1,15; K_{316} 2,99, 5,62, 14,76 и 18,92 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

На рис. 2 показано влияние вида нагружения на $\sigma_{макс}$. Видно, что в поверхности $C1$ наибольшее влияние на $\sigma_{макс}$ в системе № 1 оказывает комбинированное нагружение, а в системах № 2–4 — силовое (см. рис. 2, а). В системе № 1 $\sigma_{макс}$ уменьшается в последовательности KA → TA → CA, а в других системах — в последовательности CA → KA → TA. Значения коэффициентов для поверхности $C1$: K_{121} 1,67, 0,81, 0,91 и 0,87; K_{221} 2,65, 1, 0,94 и 0,95; K_{321} 1,59, 1,23, 1,03 и 1,1 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности $C2$ наибольшие $\sigma_{макс}$ зафиксированы при комбинированном нагружении, а уменьшение $\sigma_{макс}$ происходит во всех случаях одинаково в последовательности KA → TA → CA (см. рис. 2, б). Значения коэффициентов для этой поверхности: K_{122} 2,34, 1,37, 1,73 и 1,65; K_{222} 2,8, 1,69, 1,79 и 1,9; K_{322} 1,19, 1,23, 1,03 и 1,15

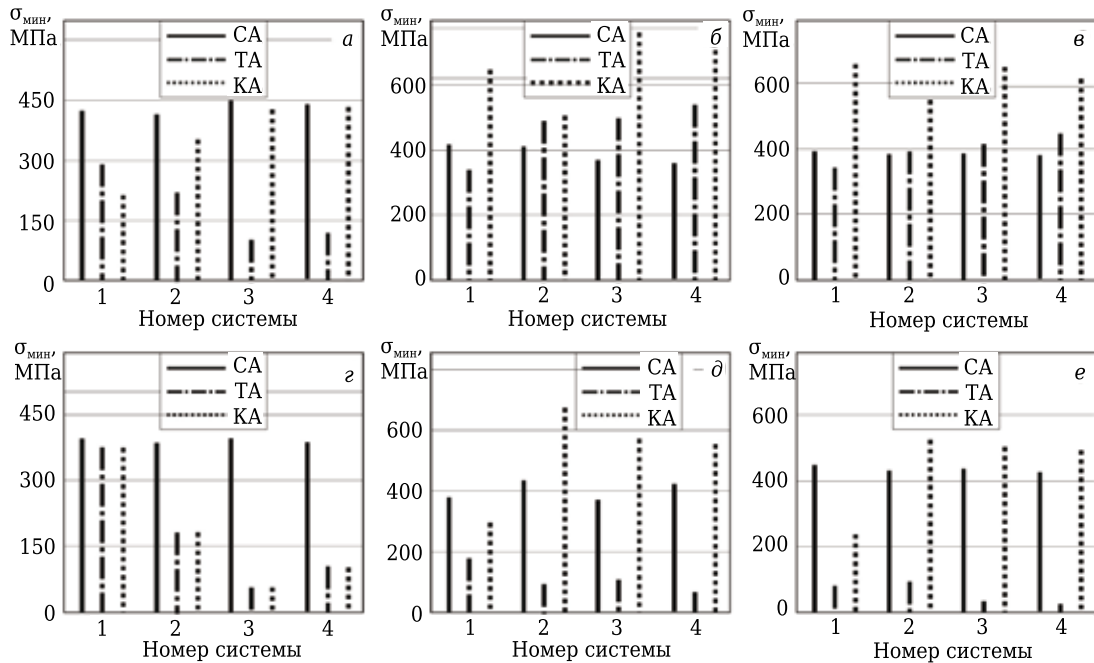


Рис. 1. Влияние вида нагружения на $\sigma_{\min}$ в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

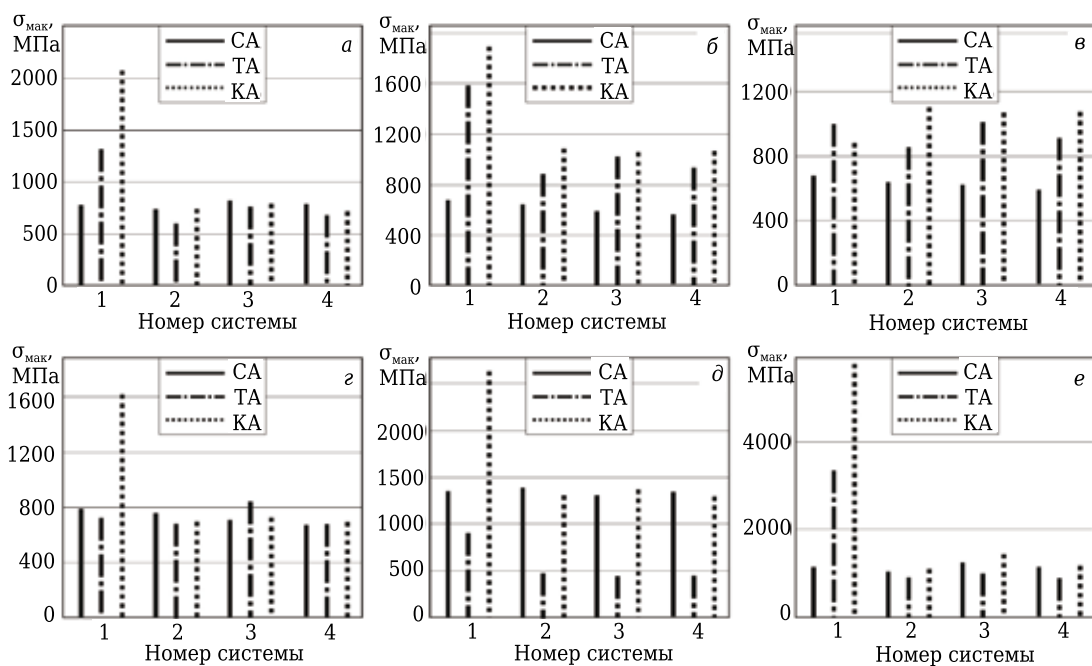


Рис. 2. Влияние вида нагружения на $\sigma_{\max}$ в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. В поверхности C3 наибольшие $\sigma_{\max}$ зафиксированы в системе № 1 при тепловом нагружении, а в системах № 2–4 — при комбинированном (см. рис. 2, в). Уменьшение $\sigma_{\max}$ происходит в последовательности ТА → КА → СА и КА → ТА → СА в системах № 1 и № 2–4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности C3: K_{123} 1,48, 1,34, 1,62 и 1,55; K_{223} 1,3, 1,72, 1,72 и 1,82;

K_{323} 0,88, 1,29, 1,06 и 1,18 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C4 наибольшие $\sigma_{\max}$ зафиксированы в системах № 1 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 2 — при силовом, в системе № 3 — при тепловом (см. рис. 2, г). Уменьшение $\sigma_{\max}$ в системах № 1 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности СА → КА → ТА, а в

системе № 3 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности: K_{124} 0,91, 0,91, 1,19 и 1,01; K_{224} 2,03, 0,92, 1,03 и 1,03; K_{324} 2,23, 1,02, 0,86 и 1,02 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С5 наибольшие значения $\sigma_{\text{макс}}$ зафиксированы в системах № 1 и 3 при комбинированном нагружении, а в системах № 2 и 4 — при силовом (см. рис. 2, д). В системах № 1 и

3 уменьшение $\sigma_{\text{макс}}$ происходит в последовательности КА → СА → ТА, а в системах № 2 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов: K_{125} 0,67, 0,34, 0,33 и 0,33; K_{225} 1,95, 0,94, 1,04 и 0,96; K_{325} 2,91, 2,76, 3,12 и 2,92 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С6 наибольшие $\sigma_{\text{макс}}$ зафиксированы при комбинированной нагрузке (см. рис. 2, е), уменьшение $\sigma_{\text{макс}}$ в системе № 1 происходит

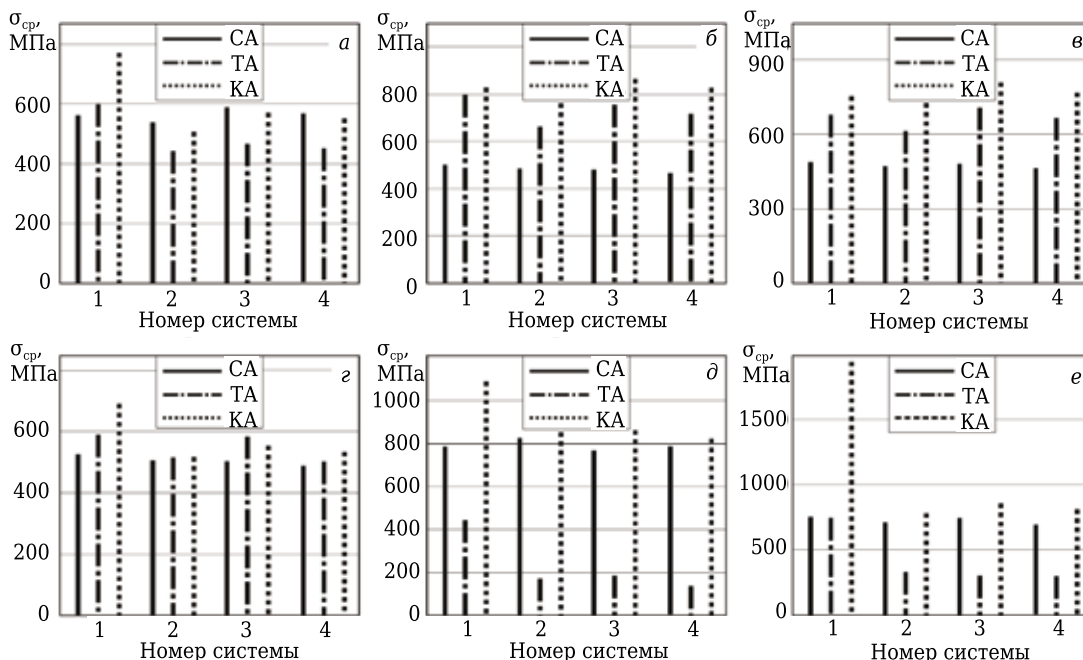


Рис. 3. Влияние вида нагружения на $\sigma_{\text{ср}}$ в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

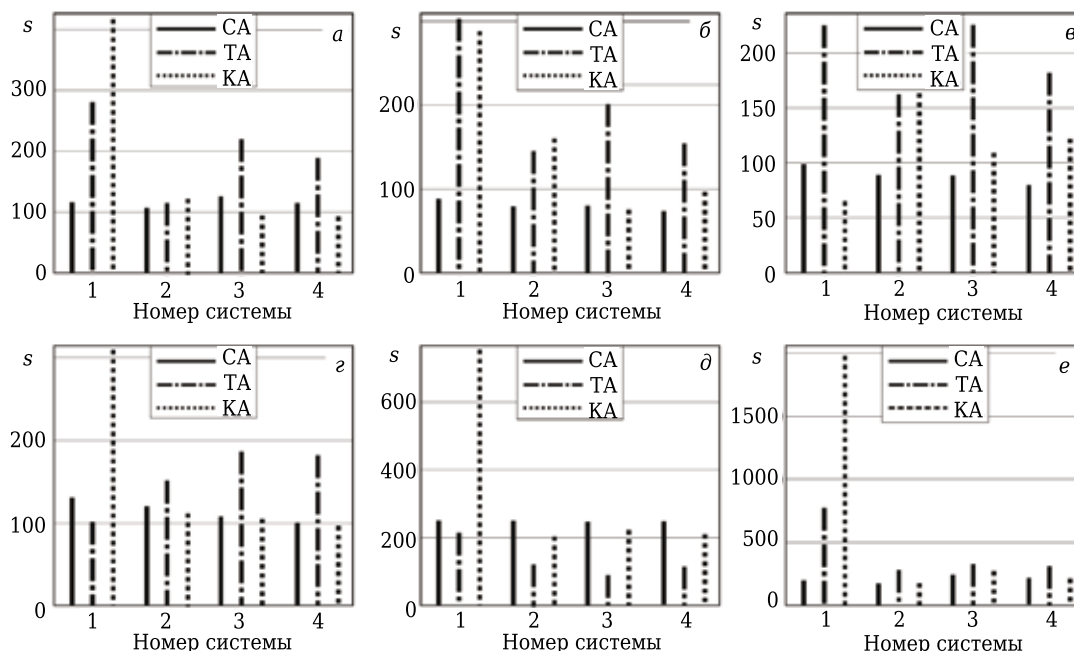


Рис. 4. Влияние вида нагружения на s в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

в последовательности КА → ТА → СА, а в системах № 2–4 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов: K_{126} 2,92, 0,87, 0,8 и 0,78; K_{226} 5,06, 1,05, 1,16 и 1,03; K_{326} 1,73, 1,2, 1,44 и 1,31 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на $\sigma_{\text{ср}}$ показано на рис. 3. В поверхности С1 наибольшие $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в системе № 1 при комбинированном нагружении, а в системах № 2–4 — при силовом (см. рис. 3, а). В системе № 1 уменьшение $\sigma_{\text{ср}}$ происходит в последовательности КА → ТА → СА, а в трех других системах — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов: K_{131} 1,07, 0,82, 0,79 и 0,79; K_{231} 1,37, 0,94, 0,97 и 0,97; K_{331} 1,29, 1,15, 1,22 и 1,22 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях С2 и С3 наибольшие $\sigma_{\text{ср}}$ характерны для комбинированного нагружения; уменьшение $\sigma_{\text{ср}}$ происходит в последовательности КА → ТА → СА (см. рис. 3, б, в). Значения коэффициентов для поверхности С2: K_{132} 1,58, 1,37, 1,57 и 1,55; K_{232} 1,64, 1,57, 1,79 и 1,78; K_{332} 1,04, 1,15, 1,14 и 1,15 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности С3: K_{133} 1,39, 1,3, 1,47 и 1,43; K_{233} 1,54, 1,54, 1,68 и 1,65; K_{333} 1,11, 1,18, 1,14 и 1,15 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С4 наибольшие $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при комбинированном нагружении, а в системе № 3 — при тепловом (см. рис. 3, г). В системах № 1, 2 и 4 $\sigma_{\text{ср}}$ уменьшается в последовательности КА → ТА → СА, а в системе № 3 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов: K_{134} 1,12, 1,01, 1,16 и 1,03; K_{234} 1,31, 1,02, 1,1 и 1,09; K_{334} 1,17, 1,00, 0,95 и 1,06 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях С5 и С6 наибольшие $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы при комбинированном нагружении, а уменьшение $\sigma_{\text{ср}}$ происходит в последовательности КА → СА → ТА (см. рис. 3, д, е). Значения коэффициентов для поверхности С5: K_{135} 0,56, 0,21, 0,24 и 0,18; K_{235} 1,38, 1,03, 1,13 и 1,04; K_{335} 2,47, 4,96, 4,63 и 5,94 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности С6: K_{136} 0,99, 0,47, 0,41 и 0,43; K_{236} 2,58, 1,10, 1,15 и 1,16; K_{336} 2,6, 2,35, 2,8 и 2,69 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на s показано на рис. 4. В поверхности С1 наибольшие s зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, а в системах № 3 и 4 — при тепловом (см. рис. 4, а). В системах № 1 и 2 s уменьшается в последовательности КА → ТА → СА, а в системах № 3 и 4 — в последовательности ТА → СА → КА. Значения коэффициентов: K_{141} 2,41, 1,07, 1,75 и 1,65; K_{241} 3,57, 1,14, 0,76 и 0,81; K_{341} 1,48, 1,07, 0,43 и 0,49 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях С2 и С3 наибольшие значения s зафиксированы в системах № 1, 3 и 4 при

тепловом нагружении, а в системе № 2 — при комбинированном (см. рис. 4, б, в). В системах № 1 и 4 s уменьшается в последовательности ТА → КА → СА, а в системе № 2 — в последовательности КА → ТА → СА. В поверхности С2 системы № 3 s уменьшается в последовательности ТА → СА → КА, а в поверхности С3 системы № 3 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для поверхности С2: K_{142} 3,40, 1,81, 2,48 и 2,09; K_{242} 3,24, 2, 0,94 и 1,32; K_{342} 0,95, 1,1, 0,38 и 0,63 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности С3: K_{143} 2,27, 1,82, 2,54 и 2,27; K_{243} 0,66, 1,83, 1,23 и 1,52; K_{343} 0,29, 1, 0,48 и 0,67 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхностях С4 и С6 наибольшие значения s зафиксированы в системах № 2, 3 и 4 при тепловом нагружении, а в системе № 1 — при комбинированном (см. рис. 4, г, е). В поверхности С4 системы № 1 s уменьшается в последовательности КА → СА → ТА, систем № 2, 3 и 4 — в последовательности ТА → СА → КА. В поверхности С6 системы № 1 s уменьшается в последовательности КА → ТА → СА, систем № 2 и 4 — в последовательности ТА → СА → КА, системы № 3 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для поверхности С4: K_{144} 0,77, 1,25, 1,73 и 1,81; K_{244} 2,36, 0,93, 0,97 и 0,96; K_{344} 3,05, 0,74, 0,56 и 0,53 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения коэффициентов для поверхности С6: K_{146} 3,85, 1,57, 1,32 и 1,43; K_{246} 9,8, 0,99, 1,1 и 0,96; K_{346} 2,54, 0,63, 0,83 и 0,67 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С5 наибольшие значения s зафиксированы для системы № 1 при комбинированном нагружении, а для систем № 2, 3 и 4 — при силовом (см. рис. 4, д). В системе № 1 s уменьшается в последовательности КА → СА → ТА, а в системах № 2, 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов: K_{145} 0,86, 0,48, 0,36 и 0,46; K_{245} 3, 0,81, 0,9 и 0,85; K_{345} 3,51, 1,68, 2,47 и 1,83 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Системный анализ данных СА, ТА и КА позволил детализировать представления о термомеханических процессах в ПС шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики, имеющем сложную структуру. Выявлено превалирующее влияние комбинированного нагружения на статистические характеристики $\sigma_{\text{мин}}$, $\sigma_{\text{макс}}$ и $\sigma_{\text{ср}}$; тепловое нагружение оказывает на них наименьшее влияние. Степень влияния комбинированного нагружения на $\sigma_{\text{мин}}$, $\sigma_{\text{макс}}$ и $\sigma_{\text{ср}}$ оказалась наибольшей в 52 блоках (из 72), силового нагружения — в 17 блоках, теплового нагружения — только в трех блоках.

Степень влияния вида нагружения на каждую статистическую характеристику распреде-

ляется следующим образом. Комбинированное нагружение оказывает преобладающее влияние на $\sigma_{\min}$ в 14 блоках (из 24), силовое нагружение — в 10 блоках. Наибольшее влияние на $\sigma_{\max}$ оказывает комбинированное нагружение в 17 блоках, силовое нагружение — в пяти блоках, тепловое — в двух блоках. Комбинированное нагружение оказывается приоритетным для $\sigma_{\text{ср}}$ в 21 блоке, силовое нагружение — в двух блоках, тепловое — в одном блоке. Однако на s наибольшее влияние оказывает тепловое нагружение; доминирование этого вида нагружения проявляется в 14 блоках (из 24). Комбинированное нагружение оказывается преобладающим в восьми блоках, силовое — в двух блоках.

Эти заключения по влиянию вида нагружения на $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{ср}}$ и s подтверждают значения коэффициентов, приведенных в соответствующих разделах анализа. В частности, интегральные значения коэффициентов K_{ijl} , где i — 2 (КА/СА), составляют 1,15, 1,6, 1,36 и 1,78 в группах $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{ср}}$ и s соответственно, а коэффициентов K_{ijl} , где i — 3 (КА/ТА), в этих же группах — 3,83, 1,52, 1,94 и 1,36. Значения этих коэффициентов однозначно указывают на преобладающее влияние комбинированного нагружения на статистические характеристики. Интегральные значения коэффициентов K_{ijl} , где i — 1 (ТА/СА), составляющие 0,59, 1,18, 0,96 и 1,73 в группах $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{ср}}$ и s соответственно, свидетельствуют о конкурентном влиянии на $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{ср}}$ и однозначном влиянии на s .

Результаты системного анализа интерпретированы следующим образом. На состояние ПС Al_2O_3 -TiC-керамики на этапе, предшествующем разрушению, важнейшее влияние оказывает комбинированное нагружение контактных поверхностей эксплуатируемых изделий. При одновременном действии силовых и тепловых нагрузок формируется сложное напряженно-деформированное состояние ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики. Это состояние является критическим для керамики, так как экстремально высокие локальные напряжения на границах ее структурных элементов в совокупности с микроструктурными концентраторами

напряжений с высокой вероятностью приведут к зарождению структурных дефектов в виде несплошностей, к быстрому образованию зародышевых трещин и их росту. Это определяет жесткие требования к состоянию ПС изделий, изготовленных из Al_2O_3 -TiC-керамики, для высокотемпературной эксплуатации в условиях интенсивных силовых нагрузок.

Изделия, изготовленные из Al_2O_3 -TiC-керамики и предназначенные только для эксплуатации при высокой температуре, менее требовательны к состоянию ПС. Однако при этом необходимо учитывать, что под действием экстремально высоких температур возможно увеличение случайных отказов изделий из Al_2O_3 -TiC-керамики. В основе этого влияния — многочисленные микроструктурные концентраторы напряжений, образующиеся под действием теплового потока на границе зерен оксида алюминия с ПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематизация ранее проведенных результатов исследований интенсивности напряжений σ_i в КТ ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики при СА, ТА и КА обеспечила возможность их эффективного анализа. Обобщенные и компетентно упорядоченные результаты стали более доступными как в целом, так и в отдельных частях. Результаты системного анализа имеют существенный научный потенциал для уточнения физических моделей разрушения изделий под действием эксплуатационных нагрузок, учитывающих трансформацию структуры Al_2O_3 -TiC-керамики. Выявленные взаимосвязи между видами нагружения и статистическими характеристиками при СА, ТА и КА имеют большое значение для создания новых технологических процессов поверхностной обработки высокоточных керамических изделий ответственного назначения.

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

Библиографический список

1. **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.
2. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 12. — С. 13–19.
3. **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.

4. **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.
5. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // *Key Engineering Materials. Precision Machining.* — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
6. **Kuzin, V. V.** Correlation of Al_2O_3 -ceramic structure with the mechanism of surface layer formation for

workpieces during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 82–85.

Кузин, В. В. Взаимосвязь структуры Al_2O_3 -керамики с механизмом формирования поверхностного слоя заготовок при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 65–68.

5. **Kuzin, V. V.** Change in ceramic object surface layer structure during operation. Part 1 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, issue 1, May. — P. 94–99.

Кузин, В. В. Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 39–45.

6. **Kuzin, V. V.** Selection of ceramic tools in the production preparation stage taking account of operating properties / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 496–501.

Кузин, В. В. Выбор керамических инструментов на стадии технологической подготовки производства с учетом их эксплуатационных характеристик / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 65–70.

7. **Kuzin, V. V.** Change in ceramic object surface layer structure during operation. Part 2 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, issue 2, July. — P. 178–182.

Кузин, В. В. Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации.

Часть 2 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 50–55.

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

9. **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.

10. **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.

11. **Кузин, В. В.** Компьютерное моделирование напряженного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики после шлифования. Тепловой анализ / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 8. — С. 53–58.

12. **Кузин, В. В.** Компьютерное моделирование напряженного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики после шлифования. Комбинированный анализ / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 9. — С. 67–72. ■

Получено 05.10.20

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

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

ABSTRACTS

UDC 66.044.28:[621.746.329:66.043.1

Application of the shotcreting method to restore the working layer of the lining of steel-pouring ladles of the oxygen-converter shop of PJSC MMK

Kochergina L. R., Shevchenko S. V., Sarychev B. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 3–5.

The method of shotcreting steel-pouring ladles in the conditions of the oxygen-converter shop (BCC) of PJSC MMK is described. The tests were carried out in the period 2018–2020. Results of the work performed: identification of the operating parameters that affect the wear of the working layer of the lining of steel-pouring ladles under the shotcrete layer; the prospects for the direction of work on maintaining the lining by the shotcreting method to reduce wear of the working layer of the lining and, as a result, increase the durability of steel-pouring ladles at KKTs PAO MMK. Ill. 3.

Key words: steel-pouring ladle, lining durability, working lining layer, shotcreting method, shotcreting layer.

UDC 669.18.046

To the selection of a heat-insulating mixture for continuous casting

Trunov S. V., Konev M. V., Sarychev I. S., Chmyrev I. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 6–8.

Heat-insulating mixtures developed on the basis of local raw materials are considered. Their characteristics were determined using Russian-made installations and their application at domestic metallurgical enterprises. Ill. 1. Ref. 7. Tab. 3.

Key words: heat-insulating mixtures (HIM), continuous casting of steel, microsilica, diatomite, tundish, steel-pouring ladle.

UDC 666.76:666.1.032.853:666.792.22

Production of chemically resistant refractory concrete mix from metallurgical waste and their physical and chemical properties

Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Berdikulova F. A., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 9–11.

The results of research on obtaining a new composition of chemically resistant, refractory concrete mixture are presented. The basis of the resulting mass is production waste, which is a slag of electrothermal reduction of niobium pentoxide — crushed and purified fused alumina — electrocorundum, ferrosilicon slag, ferrochrome slag, refractory aluminosilicate mortar and refractory clay. High chemical resistance, fire resistance, mechanical strength, hardness, wear resistance determine the scope of its application — the production of chemically resistant, refractory concrete. Ill. 1. Ref. 6. Tab. 1.

Key words: slag of electrothermal reduction of niobium pentoxide, electrocorundum, slag of ferrosilicon production, slag of ferrochrome production, refractory aluminosilicate mortar, refractory clay.

UDC 622.7

Hydro-vortex classification of composite microparticles

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Ugolnikov A. V., Makarov N. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 13–17.

The use of nanomaterials for the implementation of a new set of functional properties has no alternative when creating refractory composite materials. Fine-dispersed Al_2O_3 is a necessary component of special high-quality cements, heat-resistant inert refractories and abrasive materials. Equations are obtained for the average values of the Euler and Reynolds criteria, the relaxation time of liquid droplets with integrated nanoparticles depending on their median size in the process of hydro-vortex classification. The tests carried out confirmed that under the conditions of self-similar hydro-vortex coagulation in the process of hydro-vortex classification, the inertial forces acting on the unsteady hydro-vortex motion of the dispersed system a drop of liquid — a microparticle of material significantly affect the trajectory of its motion in comparison with the forces acting in the direction of motion of the fluidized bed of dispersed material ... In this case, the control action provides a constant relaxation time, which significantly increases the efficiency of the influence of the angular velocity of droplet rotation on the classification process. Thus, inertial hydro-vortex classification in the self-similarity mode makes it possible to control the trajectories of motion of microparticles. At the same time, the energy of the translational motion of liquid droplets, determined by the characteristics of the hydro-vortex nozzles of the aerator, ensures the constancy of the time of the inlet manifold of the receiving hopper for relaxation, allowing the median diameter range of $0.5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ m to be provided with a dispersion of no more than 20 % on their median diameter with a larger width of the inlet header of the receiving hopper. Ill. 3. Ref. 17.

Key words: utilization, classification, Reynolds criterion, Euler criterion, hydrophobicity, median nanoparticle size, dispersion, Venturi classifier, inertial forces.

UDC 666.762.1:666.792.32

On the effectiveness of the addition of refractory clays in ceramic concrete technology (Review article)

Pivinsky Yu. E., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 18–26.

The efficiency of insignificant additions of clays and kaolins in relation to the production of molded and unshaped ceramic concretes, based on the use of HCBS of silica, aluminosilicate, high-alumina and corundum compositions, is shown. These additives can be added both as part of HCBS and in molding systems in the manufacture of ceramic concrete. Clay additives are especially effective in the manufacture of monolithic linings based on the Al_2O_3 – SiO_2 – SiC –C system by vibro-pneumatic ramming. By introducing additives, it is possible to improve the rheotechnological properties of both initial HCBS of various compositions and matrix systems of ceramic concretes formed by various methods. Ill. 11. Ref. 30.

Key words: HCBS, kaolin, ceramic concrete, pressing, rheological properties.

UDC 666.762.11:666.9.022.6

Plasma-spark sintering of oxide-non-oxide components with the addition of a TiC - ZrC solid solution and various mixtures of metal powders

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 10. — P. 27–38.

The effect of powders mixtures of W and Mo, Zr and Ti in relation with sintered solid solution TiC–ZrC during spark plasma sintering of compositions at pressing loading of 60 MPa in the range 1200–1600 °C on the phase composition, microstructure, grain sizes of crystalline phases, relative density, linear shrinkage, physical-mechanical properties, linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness of mullite– β - Si_3N_4 –c-BN samples are shown in this work. Synthesised powders of β - Si_3N_4 and c-BN are characterized by intensive crystallization of β - Si_3N_4 and c-BN. Sintered at 1800 °C TiC–ZrC solid solution by spark plasma method shows roughly equal crystallization of (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C and nonuniform, uncomplete sintered, crystalline microstructure. Sintered samples with mixtures of W and Mo, Zr and Ti show intensive mullitization, active crystallization of β - Si_3N_4 , (Ti,Zr)C, solid solutions Mo,W and W,Mo, β -Zr,Ti, lower crystallization of c-BN, (Zr,Ti)C, β -Ti,Zr in the range 1200–1600 °C. Mixture of W and Mo favour the formation of more uniformly and densely sintered microstructure of ceramic phase, roughly round shape particles of solid solutions Mo,W and W,Mo in metallic phase, more reinforced boundaries areas of ceramic-metallic, metallic phases and polidisperse grains composition of crystalline phases in the range 1400–1600 °C. As a result, composition with mixtures of W and Mo sinters more uniformly and gradually, corresponding sample shows larger values of physical-mechanical properties, higher resistance to the cracking, larger linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness in the range 1200–1600 °C. Ill.11. Ref. 12. Tab. 2..

Key words: mullite– β - Si_3N_4 –c-BN–TiC–ZrC, solid solutions of metallic phases, spark plasma sintering, properties.

UDC 666.762.091

Investigation of the thermal shock resistance of ceramic materials by the sensitivity of their structure to the stress concentrator

Ivanov D. A. // New Refractories. — 2020. — No 10. — P. 39–45.

The thermal shock resistance of ceramic materials is proposed to be determined by the sensitivity of their structure to the stress concentrator, which controls the destruction under thermal loading. To do this, a prismatic specimen with a specially created notch — the stress concentrator, was thermocycled in the mode: heating at 850 °C — cooling with a water jet (20 °C). The refrigerant was fed to the top of the notch of the hot specimen (the method of «local thermal shock» LT). Using the LT method, we studied the thermal shock resistance of 3 types of ceramics: α - Al_2O_3 (type 1), α - Al_2O_3 – whisker β - $\text{SiC}_{(20 \text{ vol. } \%)}$ (type 2) and t - ZrO_2 , partially stabilized $\text{Y}_2\text{O}_3_{(3,5 \text{ mol. } \%)}$ (type 3). Type 2 ceramic has the highest thermal shock resistance in terms of R_T and the criteria of R_C and R_V , type 3 ceramic has the lowest thermal shock resistance, and type 1 ceramic occupy an intermediate position in the range of studied materials, which is due to the peculiarity of the formation and distribution of thermal defects in the structure of these ceramics as a result of LT. The advantage of the LT method is the unambiguous reproducibility of the results of determining the thermal shock resistance (R_T) within the sampling of investigated specimens (the measurement error was 3–5 %). Ill. 5. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: thermal shock, thermal cycling, thermal shock resistance criteria, crack resistance, alumina ceramic, $t \rightarrow m$ phase transition, silicon carbide whisker, alumina ceramic reinforced by silicon carbide whisker.

UDC 621.762.04

Influence of nanosized titanium carbide on the synthesis, structure and properties of a composite

material based on titanium carbo-silicide

Kachenyuk M. N., Kulmetyeva V. B., Smetkin A. A. // New Refractories. — 2020. — No 10. — P. 46–51.

Investigations of the influence of the content of nano-sized titanium carbide on density, phase transformations, microstructure, hardness and wear resistance of the Ti_3SiC_2 / TiC composite obtained by spark-spark sintering are presented. The content of TiC nanoparticles varied in the range 0–4 wt. %. It is shown that composites with the addition of nanosized TiC in an amount of 1 wt. % have a higher wear resistance in comparison with materials that do not contain nano-TiC or with a content of more than 1 wt. %. Ill. 7. Ill. 20. Tab. 2.

Key words: plasma-spark sintering, TiC nanoparticles, composite materials, titanium carbo-silicide.

UDC 667.637.232.2(0,48.4)

High-temperature protective coatings of the functional purpose

Elizarova Yu. A., Zakharov A. I. // New Refractories. — 2020. — No 10. — P. 52–60.

The article provides an overview of up-to-date developments in the field of creating simple and multi-component protective high-temperature coatings of various types and structures for aircrafts. A number of coatings used at temperatures up to 1200–3000 °C under aggressive environmental conditions are presented. Ill. 5. Ref. 48.

Key words: composite materials (CM), carbon composite materials (CCM), ceramic composite materials (CCM), protective coatings, high-temperature coatings.

UDC 666.762.16-127:666.324(575.1)

Structural and phase characteristics of lightweight refractories based on kaolin and cracker clays

Urazaeva E. M., Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Faiziev Sh. A., Mansurova E. P., Zufarov M. A. // New Refractories. — 2020. — No 10. — P. 61–64.

A strong lightweight refractory materials with an apparent density from 1060 to 1280 kg/m³ based on clay and non-plastic aluminosilicate raw materials with the introduction of a low-temperature burn-out additive of expanded polystyrene (PPS) was obtained. The average pore size of ceramics is 0,05–0,35 mm. The optimal fractional composition of the charge and the content of PPS were determined. Physical and technical properties of these ceramic samples fired at 1300–1350 °C were studied. Ill. 4. Ref. 6. Tab. 4.

Key words: lightweight refractories, kaolin clays, dry clays, burn-out additive, expanded polystyrene (PPS), porization, pore size.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

Computational engineering of surface layer ground Al_2O_3 –TiC ceramic. Systematic analysis

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 10. — P. 65–71.

Results of force, thermal and combined analyses of stress-strain state of surface layer of ground Al_2O_3 –TiC ceramics are systematized. Relationships identified in systematic analysis are basis for refining physical models of Al_2O_3 –TiC ceramic products failure during operation. Ill. 4. Ref. 12.

Key words: systematic analysis, computational engineering, Al_2O_3 –TiC ceramic, surface layer (SL), stress intensity, statistical characteristic..