

**В. О. СКАЧКОВ**  
**О. Р. БЕРЕЖНА**  
**Ю. О. БЕЛОКОНЬ**

**ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА  
ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ТА КЕРАМІКИ**

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

**В. О. Скачков**  
**О. Р. Бережна**  
**Ю. О. Белоконь**

**ВИСКОТЕМПЕРАТУРНІ  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА  
ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ТА КЕРАМІКИ**

***МОНОГРАФІЯ***

Запоріжжя

ЗДІА

2016

УДК 330.34:338.5:669.2/.8  
ББК 65.305.23-03+65.305.23-861  
Ф 428

*В. О. Скачков, кандидат технічних наук, доцент  
О. Р. Бережна, кандидат технічних наук, доцент  
Ю. О. Белоконь, кандидат технічних наук, доцент*

*Рекомендовано до видання:  
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії  
(протокол №15 від 20.12.2016 р.)*

*Рецензенти:*

*С. М. Григор'єв, доктор технічних наук, професор, Лауреат державної премії по науці і техніки України, Запорізький національний університет (м. Запоріжжя);*

*Е. І. Цивірко, доктор технічних наук, професор, Запорізький національний технічний університет (м. Запоріжжя)*

**Скачков В. О.**

Ф 428 Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю та кераміки: монографія / В. О. Скачков, О. Р. Бережна, Ю. О. Белоконь; Запорізька державна інженерна академія – Запоріжжя: ЗДІА, 2016. – 301 с.  
ISBN 978-617-685-021-2

У монографії розглядаються наукові, конструктивні і технологічні питання формування заготовок виробів з високотемпературних композиційних матеріалів на основі вуглецю, оксидної і безоксидної кераміки, інтерметалідних компонентів

Особлива увага приділена розрахунковим методам формування властивостей, структури і технологічних параметрів при створенні вузлів і конструкцій з високотемпературних матеріалів.

Призначена для наукових співробітників, що створюють вузли і конструкції для роботи в умовах високих температур і активних навколишніх середовищ. Може бути корисна студентам, аспірантам і викладачам, пов'язаних з матеріалознавством високотемпературних композиційних матеріалів.

УДК 330.34:338.5:669.2/.8  
ББК 65.305.23-03+65.305.23-861

ISBN 978-617-685-021-2

© В. О. Скачков, О. Р. Бережна, Ю. О. Белоконь, 2016

**Віктор Олексійович Скачков**  
*кандидат технічних наук, доцент*

**Ольга Русланівна Бережна**  
*кандидат технічних наук, доцент*

**Юрій Олександрович Бєлоконь**  
*кандидат технічних наук, доцент*

**ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА  
ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ТА КЕРАМІКИ**

***МОНОГРАФІЯ***

Підписано до друку 19.05.2016р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.  
Умовн. друк. арк. 19,4. Наклад 300 прим.  
Видавничий договір № 5м/16

Запорізька державна інженерна академія  
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів  
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарнею  
Запорізької державної інженерної академії  
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 226,  
ЗДІА,  
тел. 227-12-29

ВСТУП.....	8
1 МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО – МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	11
1.1 Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів.....	11
1.2 Прогнозування механічних характеристик.....	15
1.3 Розробка методів оцінки триботехнічних характеристик композиційних матеріалів.....	20
1.4 Математична модель оцінки коефіцієнтів тертя композиційних матеріалів.....	25
1.5 Математична модель оцінки інтенсивності масового зносу композиційних матеріалів.....	32
1.6 Математична модель оцінки коефіцієнтів лінійного термічного розширення композиційних матеріалів.....	34
1.7 Математична модель оцінки коефіцієнтів теплопровідності композиційних матеріалів.....	36
2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	41
2.1 Модель процесів карбонізації з термохімічними перетвореннями компонентів ВВКМ.....	41
2.2 Визначення параметрів термоусадочних функцій.....	48
2.3 Характеристики міцності ФФС.....	50
2.4 Процес карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів.....	52
2.5 Профілювання пористої структури та щільності вуглецевих композитів в середовищі діоксиду вуглецю.....	59
2.6 Моделювання процесу профілювання пористої структури ВКМ у проточному реакторі.....	69

3 СИЛІЦІЙОВАНІ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОЛОКОН ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ.....	75
3.1 Армуючі волокна.....	75
3.2 Імпрегнат на основі ЕС – 40.....	75
3.3 Зв’язуюче.....	78
3.4 Кремній.....	79
3.5 Розробка технології нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна.....	80
3.6 Окислювальна стійкість волокон із захисним покриттям.....	81
3.7 Технологія отримання препрега на основі вуглецевих волокон.....	83
3.8 Формування заготівель.....	85
3.9. Процес карбонізації.....	86
3.10 Кінетика процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію.....	90
3.11 Розрахунок режиму просочення ВВКМ.....	92
3.12 Процес карбідоутворення.....	98
3.12.1 Кінетика процесу карбідоутворення.....	98
3.12.2 Розрахунок режиму карбідоутворення.....	99
3.12.3 Методика визначення карбіду кремнію.....	102
3.12.4 Методика визначення вільного вуглецю.....	104
3.12.5 Методика визначення суми кремнію і діоксиду кремнію.....	105
3.12.6 Властивості силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям.....	106
 4 ВУГЛЕЦЕВІ ВВКМ З ПІРОЛІТИЧНИМ УЩІЛЬНЕННЯМ.....	 108
4.1 Гетерогенні процеси при ущільненні з газової фази.....	108
4.2 Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури в плоскому реакторі проточного типу.....	118
4.3 Методика определения содержания пироуглерода.....	118

4.4	Властивості піроущільнених ВКМ.....	125
4.5	Дослідження ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газів....	135
4.5.1	Розрахунок швидкостей газового потоку.....	135
4.5.2	Обладнання для проведення експериментального дослідження.....	140
4.5.3	Проведення дослідження.....	141
5	КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БЕЗКИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ.....	143
5.1	Термодінаміка високотемпературних матеріалів на основі інтерметалідів.....	143
5.2	Керамічні матеріали на основі карбідів.....	151
5.2.1	Безоксидна кераміка.....	151
5.2.2	Кераміка на основі SiC.....	152
5.2.3	Кераміка на основі B <sub>4</sub> C.....	156
5.2.4	Технологія виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням.....	157
5.3	Відпрацювання режимів спікання безкисневої кераміки.....	159
5.3.1	Структурний склад і формування зразків.....	159
5.3.2	Спікання зразків з безкисневої кераміки.....	161
6	КОМПОЗИЦІЙНІ НА ОСНОВІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ.....	171
6.1	Фізико-хімічні основи оксидної кераміки.....	171
6.1.1	Характеристики алюмінію і його з'єднань.....	172
6.1.2	Структури і властивості гібситу, беміту, γ- і α- глинозему.....	177
6.1.3	Взаємні перетворення оксидів і гідроксидів алюмінію.....	185
6.1.4	Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні.....	193
6.1.5	Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію.....	196
6.1.6	Основні етапи структурних перетворень кисневих сполучень алюмінію.....	202

6.2	Технологія кераміки на основі оксидів цирконію.....	206
6.2.1	Особливості спікання формувань на основі оксидів цирконію.....	206
6.2.2	Технологія кераміки на основі порошків $ZrO_2$ .....	209
7	ОТРИМАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В УМОВАХ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ.....	211
7.1	Стан проблеми отримання інтерметалідних високотемпературних композиційних матеріалів.....	211
7.2	Структура і властивості інтерметалідів Ti-Al і матеріалів на їх основі.....	212
7.3	Загальна характеристика термохімічних процесів.....	214
7.4	Технологія термохімічного пресування.....	219
7.5	Термодинамічний аналіз протікання термохімічних реакцій в системі Ti-Al.....	224
7.6	Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування.....	234
7.7	Ущільнення синтезованого матеріалу та встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів на склад та властивості інтерметалідних сплавів.....	241
7.8	Експериментальні дослідження процесів отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування.....	248
8	ОЦІНКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОХІМІЧНОГО КАРБІДОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ W-O-C, V-O-C, Nb-O-C.....	262
8.1	Розробка діаграм термодинамічної рівноваги в системах Me-O-C відносно отримання карбідизованого продукту.....	265
8.1.1	Діаграма термодинамічної рівноваги в системі W-O-C.....	265
8.1.2	Діаграма термодинамічної рівноваги в системі V-O-C.....	267
8.1.3	Діаграма термодинамічної рівноваги в системі Nb-O-C.....	269



8.2 Дослідження фазових і структурних перетворення при вуглецевотермії оксидів металів відносно отримання їх карбідів.....	271
8.2.1 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду вольфраму $WO_3$ .....	271
8.2.2 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ванадію $V_2O_5$ .....	275
8.2.3 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ніобію $Nb_2O_5$ .....	278
ЛІТЕРАТУРА.....	282

## ВСТУП

В умовах науково-технічного прогресу існує необхідність використання нових керамічних матеріалів, що володіють унікальними властивостями, не властивими ні металам, ні синтетичним полімерним та пластичним масам, ні традиційним видам кераміки. При цьому вимоги до матеріалів стають все більш жорсткими, більш всеосяжними.

Корундова кераміка знаходить широке застосування в різних областях техніки, включаючи авіаційну і космічну промисловість, для виготовлення корпусів високоефективних газорозрядних ламп, застосовується в якості підкладок для інтегральних схем, ізоляторів, підкладок каркасів нагрівачів радіоламп, ізоляторів для свічок запалювання, і в багатьох інших областях.

Особливий інтерес представляє кераміка на основі ультрадисперсних порошків. Зі зменшенням розміру часток інтенсивно змінюються всі основні термодинамічні та фізичні властивості речовини за рахунок внеску енергії поверхні і дефектів структури в загальну енергію частинок: підвищується вільна енергія і сили поверхневого натягу, знижуються температури плавлення, випаровування, почала хімічних реакцій з навколишнім середовищем на десятки і навіть сотні градусів, змінюються теплоємність, електроопір, точки фазових переходів та ін.

Одним з перспективних матеріалів є діоксид цирконію, тверді розчини якого з оксидами II-IV групи характеризується високою вогнетривкістю низькою теплопровідністю в широкому діапазоні температур. При виготовленні щільної кераміки з діоксиду цирконію застосовують традиційні способи, найбільш близькими з яких є технологічні прийоми, вживані при виготовленні корундових виробів. Для отримання міцних і термостійких виробів одними з найважливіших є наступні завдання:

- стабілізація високотемпературної кубічної модифікації діоксиду цирконію для запобігання поліморфних переходів при експлуатації виробів;

- одержання, по можливості, дрібнокристалічної структури матеріалу;
- одержання високощільного композиційного матеріалу з мінімальною пористістю і високими механічними властивостями.

Керамічні матеріали на основі діоксиду цирконію, широко застосовують при вирішенні різних технологічних і технічних завдань. Поєднання досить високих значень міцності і в'язкості руйнування кераміки на основі діоксиду цирконію з добавками окису алюмінію обумовлені спільною дією двох механізмів зміцнення - трансформаційного (фазовий перехід тетрагональної фази діоксиду цирконію в моноклінну) і відхилення або розгалуження тріщин на включеннях другої фази (оксид алюмінію).

Одним з перспективних напрямів в розвитку технології керамічних виробів є отримання самозв'язаної кераміки, отриманої в умовах високотемпературних фізико-хімічних процесів. Поєднання процесів фізико-хімічних реакцій і формування геометричних форм дозволить створювати керамічні матеріали і вироби з них з абсолютно новим комплексом функціональних властивостей. До такого роду керамічних матеріалів можна віднести самозв'язанні карбіди на основі титану, вольфраму, молібдену, ванадію.

Особливе значення в технології кераміки мають процеси спікання. Безкисневі види кераміки можуть спікатися в електровакуумних печах в умовах глибокої розрядки або захисних газів. Деякі види кисневої кераміки можуть бути піддані спіканню в окислювальному середовищі. При цьому найбільш підходять газополум'яні прохідні печі. Для підвищення коефіцієнта корисної дії таких печей можливе застосування електростатичного поля, яке активує полум'я і направляє його по необхідній траєкторії.

Створення технологічного устаткування для холодного і гарячого ізостатичного формування заготовок дозволить розширити спектр отримуваних виробів, що мають різноманітні геометричні форми і унікальні функціональні характеристики.

Монографія виконана в рамках договору ДЗ/60-2015 між Запорізькою державною інженерною академією та Міністерством освіти та науки України.

# 1 МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО – МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

## 1.1 Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів

Під композиційними матеріалами розуміють матеріали, що складаються з двох або більше компонентів, один з яких є матрицею, а інші - наповнювачами у вигляді кристалів, волокон або інших часток, що мають малі в порівнянні з розмірами конструкції розміри та надають матеріалу спеціальні властивості. З цього визначення виходить, що композиційні матеріали мають неоднорідну структуру на мікроскопічному рівні (на рівні розмірів елементарних наповнювачів). На макроскопічному рівні структура композиційних матеріалів вважається однорідною.

Для опису властивостей композиційних матеріалів використовують статистичні методи. Їх можна класифікувати по відносних характерних лінійних розмірах компонентів. До класу  $A_n$  відносяться необмежено великі тіла з кінцевими розмірами компонентів, до класу  $B_n$  відносяться тіла з нескінченно малими розмірами армуючих компонентів і до класу  $C_n$  - тіла кінцевих розмірів з кінцевими характерними розмірами компонентів (армуючих елементів). Індекс  $n$  позначає число областей, на які розбивається це тіло при рішенні статистичних крайових завдань.

Найточніше описуються властивості даних композиційних матеріалів у рамках статистичної моделі класу  $B_2$ , у якій разом з елементами першого порядку малості  $d^I V$  вводяться елементи другого порядку малості  $d^{II} V$ . На елементах  $d^I V$  задаються властивості композиційного матеріалу, а на елементах  $d^{II} V$  - властивості компонентів і їх характерні розміри.

Для опису структурних властивостей композиційного матеріалу у рамках

середовища класу  $B_2$  вводяться випадкові індикаторні функції  $\lambda_k(\vec{x})$ , які задаються співвідношеннями [53]:

$$\lambda_k(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{якщо } M(\vec{r}) \in L_k \\ 0 & \text{інакше} \end{cases} \quad (1.1)$$

де  $M(\vec{r})$  - точка з координатами, яка задана радіус-вектором  $\vec{r}$ ;

$L_k$  - безліч точок, що належать компоненту композиційного матеріалу з номером  $K$ .

З умови сплошності композиційного матеріалу виходить співвідношення

$$\sum_{k=1}^N \lambda_k(\vec{r}) = 1, \quad (1.2)$$

де  $N$  - число компонентів в композиційному матеріалі.

Нехай властивості кожного компонента композиційного матеріалу в заданій точці  $M(\vec{r})$  є випадковими величинами  $\theta^k$ . Властивості композиційного матеріалу  $\theta(\vec{r})$  у цій точці  $M(\vec{r})$  рівні  $\theta^k$  за умови, що в цій точці знаходиться компонент  $K$ , тобто  $\lambda_k(\vec{r}) = 1$ . З урахуванням викладеного випадкову величину  $\theta(\vec{r})$  (при фіксованому  $\vec{r}$ ) можна виразити через індикаторні функції у вигляді

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \theta^k \lambda_k(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Це співвідношення дозволяє описати випадкове поле властивостей композиційного матеріалу. Під величиною  $\theta$  можна розуміти модулі пружності матеріалів, коефіцієнти теплопровідності, коефіцієнти термічного розширення і так далі.

Для описання випадкового поля властивостей необхідно задати його

статистичні параметри - моментні функції першого, другого рангів і так далі.  
 Моментна функція першого рангу визначиться по формулі

$$C = \langle \theta \rangle = \sum_{\kappa=1}^N C_{\kappa} P_{\kappa}, \quad (1.4)$$

де  $\langle \dots \rangle$  - оператор статистичного усереднювання;

$$C_{\kappa} = \langle \theta_{\kappa} \rangle ; \quad P_{\kappa} = \langle \lambda_{\kappa} \rangle.$$

Моментну функцію n-го рангу визначають по формулі

$$C_n = \langle \theta^n \rangle \quad (1.5)$$

В об'ємі композиційного матеріалу розподіляться випадкові мікроструктурні (мікроскопічні) напруги  $\xi_{ij}$ , діючі на майданчиках  $\Delta'' S_i$ , лінійні розміри яких визначають з використанням виразу

$$\Delta'' x_i = \ell_i \cdot \varepsilon^2, \quad (1.6)$$

де  $\ell_i$  - характерний розмір тіла;

$\varepsilon$  - мала величина,  $\varepsilon \Rightarrow 0$ ,

$\Delta'' x_i$  - в середньому порівнянні або дещо менше характерних розмірів елементів структури.

Усереднена мікроструктурна напруга  $\xi_{ij}$  на майданчиках  $\Delta' S_i$  з лінійними розмірами, які розраховують по формулі

$$\Delta' x_i = \ell_i \cdot \varepsilon, \quad (1.7)$$

відповідають макроскопічній напрузі або просто напрузі  $\sigma_{ij}$ , які вводяться на підставі гіпотез теорії пружності середовищ, що деформуються. Мікроструктурна напруга утворює симетричний тензор другого рангу, тобто  $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ .

Під впливом зовнішніх зусиль на композиційний матеріал відбувається зміщення точок усередині нього один відносно одного, яке оцінюється випадковим вектором переміщення  $\chi_i(\vec{r})$ . Якщо модуль вектору  $\chi_i(\vec{r})$  зіставимо з розмірами елементів другого порядку малості  $\Delta x = \ell \cdot \varepsilon^2$ , то вектор переміщення буде вектором мікроскопічних переміщень. Якщо модуль  $\chi_i(\vec{r})$  зіставимо з розмірами першого порядку малості  $\Delta x = \ell \cdot \varepsilon$ , то вектор  $\chi_i(\vec{r})$  буде вектором мікроскопічних переміщень, або просто вектором переміщень, і позначається  $U_i(\vec{r})$ . При детермінованих зовнішніх зусиллях вектор  $U_i(\vec{r})$  є детермінованим.

У роботі Волкова С.Д. [1.1] показано, що існує функціональний зв'язок векторів мікроскопічних переміщень і переміщень, яке має вигляд:

$$U_i(\vec{r}) = \langle \chi_i(\vec{r}) \rangle \quad (1.8)$$

Відповідно до наявності векторів мікро- і макроскопічних переміщень вводяться поняття мікроскопічних деформацій  $\varepsilon_{ij}$  і макроскопічних деформацій  $e_{ij}$ . Макроскопічні деформації оцінюють деформацію об'ємів першого порядку малості  $d^1V$ , мікроскопічні деформації - деформації мікроскопічних об'ємів  $d^mV$ . Отже, мікроскопічні деформації відповідають деформаціям елементів структури, а макроскопічні деформації - зразків з композиційного матеріалу. Макро- і мікроскопічна деформації визначаються відповідними переміщеннями,



$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right); \quad (1.9)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial x_i}{\partial x_j} + \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \right). \quad (1.10)$$

З цих залежностей виходить, що макроскопічні деформації є детермінованими, а мікроскопічні деформації - випадковими.

Композитні матеріали є лінійно-пружними середовищами. Тому напруга і деформації пов'язані співвідношеннями узагальненого закону Гука:

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta}; \quad (1.11)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ij\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta}, \quad (1.12)$$

де  $\theta_{ij\alpha\beta}$  - випадковий тензор модулів пружності мікроструктурних елементів композиційного матеріалу;

$C_{ij\alpha\beta}$  - тензор модулів пружності композиційного матеріалу;

$\alpha, \beta$  - "німі" індекси, по яких роблять підсумовування від 1 до 3.

У роботі Волкова С.Д., Ставрова В.П. [1.2] встановлені співвідношення тензорів  $C_{ijmn}$  та  $\theta_{ijmn}$  для різних типів компонентів композиційних матеріалів, що відрізняються як механічними властивостями, так і геометричними розмірами.

## 1.2 Прогнозування механічних характеристик

Якнайповніший опис особливостей структурного складу і механічної поведінки композиційних матеріалів можливо на основі статистичного підходу. У рамках такого підходу модель композиту можна представити у вигляді статистичної суміші [55]:

$$\xi_{ij} = \theta_{ijmn} \varepsilon_{mn} + \theta_{ijmn}^B \lambda^B(\vec{r}) \varepsilon_{mn} + \theta_{ijmn}^M \lambda^M(\vec{r}) \varepsilon_{mn}, \quad (1.13)$$

де  $\theta_{ijmn}$  - випадковий модуль пружності композиційного матеріалу;  
 $\theta_{ijmn}^B$  - випадковий модуль пружності волокон композиційного матеріалу;  
 $\theta_{ijmn}^M$  - випадковий модуль пружності матриці композиційного матеріалу;  
 $I_{\alpha\beta mn}$  - одиничний тензор четвертого рангу;  
 $\omega_{\alpha\beta mn}^B, \omega_{\alpha\beta mn}^M$  - випадкові тензорні функції, які описують появу дефектів в структурі компонентів композиційного матеріалу;  
 $\lambda^B(\vec{r}), \lambda^M(\vec{r})$  - індикаторні функції волокон і матриці композиційного матеріалу відповідно.

У співвідношенні (1.12) і надалі по індексах, що повторюються, роблять підсумовування від 1 до 3.

Фізичні рівняння у формі узагальненого закону Гука

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (1.14)$$

де  $\xi_{ij}$  - тензор випадкової напруги (тензор мікроскопічної напруги);  
 $\varepsilon_{mn}$  - тензор випадкових деформацій (тензор мікроскопічних деформацій).

Усреднюючи рівняння (1.13) по сумі реалізацій, отримують співвідношення

$$\sigma_{ij} = \langle \xi_{ij} \rangle; e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle; \Phi_{ijmn} = \langle \theta_{ijmn} \rangle; \Phi_{ijmn}^B = \langle \theta_{ijmn}^B \rangle; \Phi_{ijmn}^M = \langle \theta_{ijmn}^M \rangle; \quad (1.15)$$

де  $\langle \dots \rangle$  - оператор статистичного усереднювання;  
 $\Phi_{ijmn}$  - випадковий функціонал, який залежить тільки від властивостей середовища.

Вираз, що стоїть в дужках правої частини формули (1.14), є макроскопічним модулем пружності композиційного матеріалу [1.1]:

$$\frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV \quad (1.16)$$

Для обчислення макроскопічного модуля композиційного матеріалу необхідно побудувати ітераційний процес обчислення функціонала  $\Phi_{ijmn}$  з використанням формули

$$\Phi_{ijmn} = \frac{1}{2} \left[ \frac{P_{ijmn}}{\alpha} + \frac{P_{ijmn}}{\alpha'} \right] \quad (1.17)$$

де

$$P_{ijmn} = \sum_{s=1}^N P_{ijmn}^{(s)}$$

$$P_{ijmn}^{(s)} = \int_V \sigma_{ij}^{(s)} \epsilon_{mn}^{(s)} dV$$

$G_{ij}$  - функція Гріна для макроізотропного суцільного середовища;

$V$  - об'єм, який займає композиційний матеріал.

Отже, підставляючи у вираз (1.16) співвідношення (1.13) і (1.17), отримують вираз для обчислення модулів пружності композиційного матеріалу.

Для двокомпонентних композиційних матеріалів ( $N = 2$ ) трансверсальні модулі пружності ізотропного виду обчислюють по нижчеприведених формулах [1.2]:

$$\frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV = \frac{1}{V} \int_V \left[ \sigma_{11} \epsilon_{11} + \sigma_{22} \epsilon_{22} + \sigma_{33} \epsilon_{33} + \sigma_{44} \epsilon_{44} + \sigma_{55} \epsilon_{55} + \sigma_{66} \epsilon_{66} \right] dV; \quad (1.18)$$

$$\frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV = \frac{1}{V} \int_V \left[ \sigma_{11} \epsilon_{11} + \sigma_{22} \epsilon_{22} + \sigma_{33} \epsilon_{33} + \sigma_{44} \epsilon_{44} + \sigma_{55} \epsilon_{55} + \sigma_{66} \epsilon_{66} \right] dV; \quad (1.19)$$

$$G = \frac{K^I K^II}{K^I + K^II} \quad (1.20)$$

$$G = \frac{K^I K^II}{K^I + K^II} \quad (1.21)$$

$$G = \frac{K^I K^II}{K^I + K^II} \quad (1.22)$$

де

$$f = -\frac{1}{2G};$$

$$g = \frac{1}{l+2G};$$

$$S = \frac{l+3G}{2G(l+2G)};$$

$$l^* = l - l^I;$$

$$G^* = G^I - G^II;$$

$$l = l \cdot P \cdot l^I \cdot (1 - P)$$

$$G = G^I \cdot P \cdot G^II \cdot (1 - P)$$

$$l = K^I - \frac{2}{3} G^I;$$

$$l^I = K^II - \frac{2}{3} G^II;$$

$P$  - об'ємний зміст другого компонента (армуючого компонента)

$G^I$ ,  $G^II$  - модулі зрушення першого і другого компонентів композиційного матеріалу відповідно;

$K^I$ ,  $K^II$  - об'ємні модулі пружності першого і другого компонентів композиційного матеріалу відповідно.

Технічні пружні постійні визначаються як [1.2]:

$$E = \frac{K^I K^II}{K^I + K^II} \quad (1.23)$$

$$E_3 = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{33} - C_{12}^2/C_{11}}; \quad (1.24)$$

$$G_{12} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (1.25)$$

$$G_{13} = C_{2323} \quad (1.26)$$

Для ізотропних композиційних матеріалів з хаотичним розташуванням армуючого компонента в об'ємі матеріалу пружні характеристики обчислюються:

$$E^M = \frac{3K^M + G^M}{1 + \nu^M} \quad (1.27)$$

$$\nu^M = \frac{3K^M - 2G^M}{6K^M + 2G^M} \quad (1.28)$$

$$E^M = \frac{3K^M \cdot G^M}{3K^M + G^M} \quad (1.29)$$

Розрахунок модулів пружності шаруватого композиційного матеріалу заснований на формулах перетворення тензорів при повороті осей і на правилі механічних сумішей:

$$C_{ijmn}^{c(\kappa)} = \sum_{\alpha} C_{ijmn}^{\alpha} l_{i\alpha} l_{j\alpha} l_{m\alpha} l_{n\alpha}; \quad (1.30)$$

$$C_{ijmn}^c = \sum_{\kappa=1}^N C_{ijmn}^{\kappa} \bar{V}^{\kappa}, \quad (1.31)$$

де  $C_{ijmn}^{c(\kappa)}$  - модуль пружності армованих компонентів в системі координат, пов'язаній з шаруватим композиційним матеріалом;

$C_{ijmn}^n$  - модуль пружності армованих компонентів в системі координат, пов'язаній з кожним К- шаром;

$l_{ij}$  - направляючі косинуси повороту осей координат шарів,

$$l_{ij} = \cos(\alpha_{ij});$$

$C_{ijmn}^n$  - модулі пружності шаруватого композиційного матеріалу;

$\bar{h}^{(k)}$  - відносна товщина K- шару;

$$\bar{h}^{(k)} = \frac{h^k}{\sum_{i=1}^N h_i};$$

N - кількість шарів в композиційному матеріалі.

Для визначення характеристик міцності композиційного матеріалу виконують ітераційний процес чисельного експерименту, який передбачає реалізацію наступної схеми:

- задають величину параметра  $e_{ij}$ ;
- розраховують значення параметра  $\sigma_{ij}$  з використанням формули (1.15);
- уточнюють величину модулів пружності по формулі (1.13);
- проводять уточнення значення параметра  $\sigma_{ij}$  по формулі (1.15), при цьому отримують точку з координатами  $(\sigma_{ij}^n, e_{ij}^n)$ ;
- збільшують значення параметра  $e_{ij}^n$  на величину приросту  $\Delta e_{ij}$ ;
- роблять обчислення параметра  $\sigma_{ij}^n$  до тих пір, поки не виконуватиметься умова:

$$\sigma_{ij}^n - \sigma_{ij}^{n-1} < \Omega \quad (1.32)$$

Величини параметрів  $\sigma_{ij}^n$  та  $e_{ij}^n$ , які обумовлюють порушення умови (1.18), відповідають межі міцності і граничній деформації композиційного матеріалу.

### **1.3 Розробка методів оцінки триботехнічних характеристик композиційних матеріалів**

Для прогнозування й оцінки властивостей багатокомпонентних систем у теперішній час застосовують математичні методи обробки та аналізу даних. За

допомогою математичних моделей описують залежності між чинниками складної системи, режимами одержання матеріалів і заданими властивостями. Міра зносу фрикційних систем та їх працездатність у вузлах тертя визначається триботехнічними характеристиками - коефіцієнтом тертя, інтенсивністю зносу, які в свою чергу, залежать від складу та фізичних характеристик компонентів композиційного матеріалу [1.1,1.5]. Раніше проведені дослідження щодо моделювання процесу зносу багатокомпонентних композиційних матеріалів у зонах тертя дозволили зв'язати процес зносу з процесом накопичення мікроструктурних руйнувань. Під час моделюванні композиційного матеріалу середовищем  $B_2$ , фізичні рівняння накопичення пошкоджень можна представити у виді:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{k=1}^N \left[ \xi_{ij} \varepsilon_{mn} - Q_{ijmn}^k b_{mn}^k - I_{ijmn} \Psi_{ijmn}^k \Phi_k \right] \lambda_k, \quad (1.33)$$

де  $\xi_{ij}$ ,  $\varepsilon_{mn}$  - мікроструктурні напруження та деформації відповідно;

$Q_{ijmn}^k$ ,  $b_{mn}^k$  - випадкові модулі пружності і коефіцієнти лінійного термічного розширення компонента композиту з номером  $k$  відповідно;

$I_{ijmn}$  - одиничний тензор четвертого рангу [1.2];

$\Psi_{ijmn}^k$ ,  $\Phi_k$  - випадкові структурні функції, що встановлюють залежність пружних характеристик і коефіцієнтів лінійного термічного розширення компонента композитів з номером  $k$  від міри структурних першорядків;

$\lambda_k$  - випадкова індикаторна функція [1.1];

$N$  - число компонентів у композиційному матеріалі.

У рівнянні (1.18) випадкова функція мікропошкоджень задається як:

$$\Psi_{ijmn}(\bar{r}, S_k, \xi) \quad (1.34)$$

де  $\Psi_0(\bar{r}, S_k, \xi)$  - випадкова скалярна функція, що описує накопичення тримірних дефектів;

$S_k$  - випадковий тензор міцності структурного елемента композиційного матеріалу з номером.

Компоненти випадкової тензорної функції (1.34) однозначно визначаються розподілом мікронапружень і тензорами міцності структурних елементів композиційного матеріалу. У загальному випадку, коли головні осі симетрії структурних елементів не співпадають з напрямками головного напруження, тензор  $\Psi_{ijmn}$  несиметричний і його компонентами є тридцять шість випадкових функцій. У ряді окремих випадків симетрія функції (1.34) збільшується.

Для визначення компонентів випадкових тензорних функцій мікропошкоджуваність та статистичних параметрів мікронапружень і мікродеформацій вирішується статистична крайова задача мікромеханіки композиційних матеріалів, пов'язане за процесами деформації та руйнування. У постановці цієї задачі додатково до рівняння (1.33) необхідно додати рівняння рівноваги, геометричні співвідношення та граничні умови :

$$\xi_{ij,j} = 0; \quad (1.35)$$

$$\xi_{ij} = \sigma_{ij} + \chi_{ij}; \quad (1.36)$$

$$\chi_i|_{\bar{a}} = \chi_i^{\bar{a}}, \quad \chi_{i,j}|_{\bar{a}} = \frac{\partial \chi_i}{\partial x_j}. \quad (1.37)$$

де  $\chi_i$ ,  $\chi_i^{\bar{a}}$  - вектор випадкових переміщень в об'ємі і на межі тіла, відповідно.

Віднімаючи з рівняння (1.33) його усереднене значення, знаходять



величину флуктуації мікронапружень:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{ij} &= \sum_{k=1}^N \hat{\xi}_{ij}^k \cdot \theta_{ijm\delta}^k \cdot C_{ijm\delta}^k, \\ \hat{\xi}_{ij}^k &= \xi_{ij}^k - \langle \xi_{ij}^k \rangle, \end{aligned} \quad (1.38)$$

де  $\hat{\xi}_{ij}^k$  - мікроскопічна деформація;

$\theta_{ijm\delta}^k, C_{ijm\delta}^k$  - флуктуації та середні значення модулів пружності компонентів композиту, відповідно.

Вирішуючи систему рівнянь (1.33), (1.35), (1.36) з урахуванням граничних умов (1.37) відносно флуктуації мікроструктурних деформацій можна записати

$$\hat{\sigma}_{ij} = \int_V G_{ij} \hat{I}_{ij} \cdot dV, \quad (1.39)$$

де  $G_{ij}$  - тензор Гріна для тіла з об'ємом  $V$ ;

$\hat{I}_{ij}$  - випадковий тензор ефективних сил.

У залежності (1.39) параметри  $\hat{I}_{ij}$  розраховуються за рівнянням:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{ij} &= \sum_{k=1}^N \left[ \hat{\sigma}_{ij}^k \cdot \left( \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \hat{\xi}_{ij}^k \cdot dV \right) \cdot \left( \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \hat{\xi}_{ij}^k \cdot dV \right) \cdot \lambda_k \right] \\ &= \sum_{k=1}^N \left[ \hat{\sigma}_{ij}^k \cdot \left( \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \hat{\xi}_{ij}^k \cdot dV \right) \cdot \lambda_k \right] \end{aligned} \quad (1.40)$$

Середні значення та дисперсії мікроструктурного напруження обчислюються як:

$$\langle \sigma_{ij}^k \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij}^k dV, \quad (1.41)$$

$$\langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k dV. \quad (1.42)$$

Компоненти випадкових функцій мікроруйнувань у співвідношенні (1.34) задаються у вигляді [1.6]:

$$\langle \sigma_{ij}^k \rangle = \int_0^\tau \langle \sigma_{ij}^k \rangle dt, \quad (1.43)$$

$$\langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle = \int_0^\tau \langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle dt, \quad (1.44)$$

$$\langle \sigma_{ij}^k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \sigma_{ij}^k \rangle \exp(i\omega t) dt, \quad (1.45)$$

$$\langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle \exp(i\omega t) dt, \quad (1.46)$$

$$\langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \sigma_{ij}^k \sigma_{mn}^k \rangle \exp(i\omega t) dt, \quad (1.47)$$

де  $\tau$  тривалість експлуатації пари тертя;

$\sigma_{ij}^{B-(k)}$ ,  $\sigma_{ij}^{B+(k)}$  - компоненти меж міцності компонентів композиційного матеріалу з номером  $k$  на розтягування та стискування відповідно;

$M$  - кількість характеристичних часових точок, за яких змінюється характер залежності пружних властивостей компонентів композиційного матеріалу в процесі зносу;

$\tau_i^k$  - характерні відрізки часу, на яких вимірюються пружні характеристики компонентів композиційного матеріалу з номером  $k$  у процесі

зносу.

Середні значення випадкових функцій  $\varphi^k$  у рівнянні (1.33) пожаються у вигляді залежності [1.7]:

$$\varphi^k = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varphi_{1i}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^k}\right) + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varphi_{2i}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^k}\right), \quad (1.48)$$

де  $\tau_i^k$  - характеристичні відрізки часу, при яких змінюються коефіцієнти лінійного термічного розширення компонентів композиційного матеріалу з номером  $k$ ;

$\varphi_{1i}^k, \varphi_{2i}^k$  - експериментальні константи;

$M$  - число точок, при яких характеристично змінюється поведінка коефіцієнтів лінійного теплового розширення компонентів композиційного матеріалу.

У роботі [1.8] запропонований декілька іншої підхід до моделювання процесу зносу композиційного матеріалу. Під час роботи пари ковзання у зоні тертя помічено, що мастильний компонент композиту виноситься із зони тертя. У зоні тертя реалізується його градієнт концентрації і забезпечується умови дифузії цього компонента з об'єму композиту. Мастильний компонент за рахунок дифузії постійно переноситься до зони тертя. Показано, що головною умовою для реалізації цієї теорії є забезпечення заданої концентрації мастильного компонента у зоні тертя не менше допустимого значення -  $C_a$ . Щоб реалізувати таку умову необхідно одержати матеріал з відповідним коефіцієнтом дифузії, який можна регулювати за допомогою завдання певного рівня пористості композиту.

#### **1.4 Математична модель оцінки коефіцієнтів тертя композиційних матеріалів**

У формуванні сили тертя на поверхні ковзання беруть участь усі компоненти металокерамічних вуглецевих композиційних матеріалів. У цьому випадку сила тертя на одиничному майданчику тертя матиме випадковий характер та її розраховують за формулою:

$$F_{\sigma\sigma} = \sum_{i=1}^N \lambda_i F_{\sigma\sigma}^i, \quad (1.49)$$

де  $F_{\sigma\sigma}^i$  - випадкові сили тертя композиту та  $i$ -го компонента відповідно;

$\lambda_i$  - випадкова індикаторна функція  $i$ -го компонента [1.1];

$N$  - число компонентів.

У співвідношенні (1.49) випадкова сила  $F_{\sigma\sigma}^i$  на одиничному майданчику визначається:

$$F_{\sigma\sigma}^i = k_i \cdot \xi_{11}^i, \quad (1.50)$$

де  $k_i$  - коефіцієнт тертя  $i$ -го компонента;

$\xi_{11}^i$  - випадкове контактне напруження  $i$ -го компонента у зоні тертя.

Усреднюючи співвідношення (1.49) з урахуванням вираза (1.50) матимемо:

$$\langle F_{\sigma\sigma} \rangle = \sum_{i=1}^N \lambda_i \langle k_i \xi_{11}^i \rangle, \quad (1.51)$$

де  $\langle \dots \rangle$  - оператор статистичного усереднювання.

Середнє значення контактної напруженості для 3-го компонента можна обчислити з використанням відомої формули [1.2]:

$$\langle \sigma_{33} \rangle = \sigma_{11} + \frac{\langle \lambda_3 \varepsilon_{33} \rangle}{\langle \lambda_3 \rangle}, \quad (1.52)$$

де  $\sigma_{11}$  - середнє контактне напруження у зоні тертя;

$\langle \lambda_3 \rangle$  - пульсація індикаторної функції;

$\langle \varepsilon_{33} \rangle$  - пульсація випадкової напруженості 3-го компонента композиту

(1.38).

Враховуючи співвідношення (1.52), силу тертя у зоні ковзання можна розрахувати як:

$$F = \sigma_{11} \cdot S + \frac{\langle \lambda_3 \varepsilon_{33} \rangle}{\langle \lambda_3 \rangle} \cdot S \quad (1.53)$$

Визначаючи коефіцієнт тертя як відношення сили тертя до величини нормального зусилля, з рівняння (1.53) отримуємо:

$$\mu = \frac{F}{N} = \frac{\sigma_{11} \cdot S + \frac{\langle \lambda_3 \varepsilon_{33} \rangle}{\langle \lambda_3 \rangle} \cdot S}{N} \quad (1.54)$$

Безумовні мікроструктурні напруження визначаються:

$$\sigma_{33}^k = \sigma_{11} + \lambda_k \varepsilon_{33}^k \quad (1.55)$$

Мікроструктурне напруження у компонентах композиту визначаються як:

$$\zeta_{11}^k = E^k \cdot \varepsilon_{11}. \quad (1.56)$$

З вирішення статистичної крайової задачі для неоднорідних середовищ визначають пульсацію мікроструктурних деформацій  $\varepsilon_{ij}$ .

Використовуючи фізичні рівняння:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k=1}^N E_k \cdot \lambda_k \cdot \varepsilon_{ij} \quad (1.57)$$

та задаючи:

$$\varepsilon_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle + \tilde{\varepsilon}_{ij} \quad (1.58)$$

знайдемо пульсації  $\zeta_{ij}$ .

Задаючи величину індикаторної функції через подання:

$$\lambda_k = \langle \lambda_k \rangle + \tilde{\lambda}_k \quad (1.59)$$

знайдемо:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k=1}^N E_k \cdot \langle \lambda_k \rangle \cdot \varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^N E_k \cdot \tilde{\lambda}_k \cdot \varepsilon_{ij} \quad (1.60)$$

Підставляючи  $\langle \tilde{\zeta}_{11} \cdot \tilde{\lambda}_k \rangle$  до рівняння (1.54) отримаємо:

$$\langle \tilde{\zeta}_{11} \cdot \tilde{\lambda}_k \rangle = \sum_{k=1}^N E_k \cdot \langle \tilde{\lambda}_k \cdot \varepsilon_{11} \rangle + \sum_{k=1}^N E_k \cdot \langle \tilde{\lambda}_k \cdot \varepsilon_{11} \rangle \quad (1.61)$$

Визначаючи макронапруження на поверхні ґертя  $\sigma_{11} = E \langle \varepsilon_{11} \rangle$ , отримаємо:

$$\left[ \begin{matrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} E_1 & & & & & \\ & E_2 & & & & \\ & & E_3 & & & \\ & & & E_4 & & \\ & & & & E_5 & \\ & & & & & E_6 \end{matrix} \right] \left[ \begin{matrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{23} \end{matrix} \right], \quad (1.62)$$

де  $k_i$  - коефіцієнт тертя компонента композиту з номером  $i$ ;

$E_i, P_i$  - модуль пружності та об'ємний вміст компонента з номером  $i$ , відповідно;

$E_M$  - модуль пружності композиту;

$N$  - число компонентів у композиті.

Головною особливістю металокерамічних вуглецевих композитів, одержаних методом гарячого пресування, є наявність достатньої структурної неоднорідності, що має, в основному, транспортний характер. Під час заповнення пористої структури такого композиту мастильним компонентом з'являється можливість регулювання значень коефіцієнтів тертя та зносу композитів. Під час роботи такого композиту в зоні тертя реалізуються процеси віднесення мастильного компонента. Як наслідок, знижуються його концентрація у зоні тертя, і з'являється градієнт концентрації за напрямом, перпендикулярним до поверхні тертя.

Для оцінки розподілу мастильного компонента за товщиною робочого елемента пари тертя розглядається задача його дифузії, яка представляється наступними співвідношеннями [1.8]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.63)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = V_0 C_0; \quad (1.64)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = V, \quad (1.65)$$

де  $C$  - концентрація мастильного компонента;

$D$  - коефіцієнт дифузії;

$x, \tau$  - координата, що є перпендикулярною до поверхні тертя та тривалість процесу, відповідно;

$V_0$  - початкова питома швидкість віднесення мастильного компонента до зони тертя;

$\alpha$  - константа, що пов'язана з інтенсивністю зносу;

$\ell$  - товщина робочого елемента пари тертя;

$V$  - питома швидкість подачі мастильного компонента на зовнішній поверхні.

Задачу (1.63)-(1.64) класифікують як задачу без початкових умов. У цьому разі її вирішення записується як:

$$C(x, \tau) = R(x) e^{-\alpha \tau}, \quad (1.66)$$

де  $R(x)$  - функція, що залежить тільки від координати  $x$ .

Граничні умови для  $R(x)$  мають вигляд:

$$D \frac{\partial R}{\partial x} \Big|_{x=0} = V_0; \quad (1.67)$$



$$D \frac{\partial R}{\partial x} \Big|_{x=l} = V. \quad (1.68)$$

Після підставлення виразу (1.67) до рівняння (1.64) отримують лінійне рівняння другого порядку для функції  $R(x)$ . Вирішення отриманого рівняння містить дві постійні інтегрування, значення яких задаються з граничних умов (1.67)-(1.68). Загальне вирішення записується:

$$R(x) = \frac{V}{K} \left[ \frac{1}{2} \left( e^{Kx} + e^{-Kx} \right) - \frac{1}{K} \left( e^{Kx} - e^{-Kx} \right) \right], \quad (1.69)$$

де  $K$  - уявна частина кореня характеристичного рівняння,  $K = (\alpha D)^{0.5}$ .

Для визначення значення  $\alpha$  потрібно встановити експериментальну величину інтенсивності віднесення маси мастильного компонента до зони тертя. Тоді величину  $\alpha$  можна визначити з використанням формули:

$$\alpha = \frac{1}{\tau} \ln \left( \frac{I(\tau)}{V} \right), \quad (1.70)$$

де  $I$  - інтенсивність віднесення маси мастильного компонента до зони тертя на момент часу  $\tau$ .

Формула (1.69) описує розподіл концентрації мастильного компонента за товщиною робочого елемента пари тертя. Працездатність пари тертя буде забезпечена до тих пор, поки виконується умова:

$$C(\tau) \geq C_{\text{до}}, \quad (1.71)$$

де  $\tilde{N}_{\text{до}}$  - гранично допустима концентрація мастильного компонента.



де  $\sigma$  - контактний тиск;  
 $\beta$ ,  $m$  - параметри зношування.

Інтенсивність зносу можна задати пропорційно до коефіцієнта тертя  $k$  величині :

$$I = I_0 \cdot k \cdot \sigma^m, \quad (1.76)$$

де  $I_0$  - величина базового зносу за контактним тиском  $\sigma_0$

Для багатокомпонентних композитів знос можна визначити у вигляді:

$$I_{\Sigma} = I_{\Sigma} \cdot k_{\Sigma} \cdot \sigma_{\Sigma}^m \cdot \left( \sum_{z=1}^N k_z \cdot q_z \cdot \langle \xi_{jj}^z \rangle \right)^{P_z}, \quad (1.77)$$

де  $I_{\Sigma}$ ,  $k_{\Sigma}$  - базовий знос і коефіцієнт тертя композиту, відповідно;

$I_z$ ,  $k_z$ ,  $q_z$  - базовий знос, коефіцієнт тертя та об'ємний вміст компонент та композиту з номером  $z$ ;

$P_z$  - параметр зношування для компонента з номером  $z$ ;

$N$  - кількість компонентів в композиті;

$\langle \xi_{jj}^z \rangle$  - середні значення напружень за віссю  $jj$  компонента з номером  $z$ .

З рівняння (1.77) інтенсивність зносу визначається як

$$I_{\Sigma} = \frac{\sum_{z=1}^N k_z \cdot \langle \xi_{jj}^z \rangle^{P_z} \cdot q_z}{k_{\Sigma} \cdot \sigma_{\Sigma}^m} \quad (1.78)$$

У рівнянні (1.78) знос визначається індивідуально за експериментальними даними зносу. Контактний тиск компонента  $z \langle \xi_{ij}^z \rangle$  в зоні тертя визначається співвідношенням (1.52).

### 1.6 Математична модель оцінки коефіцієнтів лінійного термічного розширення композиційних матеріалів

У твердих тілах теплове розширення пов'язане з несиметричністю теплових коливань атомів. За рахунок цього міжатомна відстань з підвищенням температури збільшується, а фазові перетворення ув процесі нагрівання матеріалів безпосередньо впливають на характер і величину термічного розширення. Рівняння термопружності записується у вигляді [1.2]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn}^0 \epsilon_{mn} + a_{ijmn}^0 T, \quad (1.79)$$

де  $\sigma_{ij}$ , - макроскопічні напруження та деформації;

$C_{ijmn}^0$ ,  $a_{ijmn}^0$  - макроскопічні модулі пружності та коефіцієнти лінійного термічного розширення (КЛТР);

$T$  - детермінована температура.

У рівнянні (1.79) і далі за грецькими індексами, що повторюються, здійснюється підсумовування від 1 до 3.

Представляючи багатокомпонентні композиційні матеріали у вигляді середовища класу  $B_2$  [1.1], випадкові модулі пружності ( $\theta_{ijmn}$ ) КЛТР ( $a_{ij}$ ), що задано на елементах другого порядку мализни, представляються у вигляді:

$$\theta_{ijmn} = \sum_{k=1}^N \theta_{ijmn}^k \cdot \lambda_k, \quad (1.80)$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ij}^k \cdot \lambda_k, \quad (1.81)$$

де  $\theta_{ijmn}^k, a_{ij}^k$  - модулі пружності і КЛТР компонента середовища з номером  $k$ , відповідно;  $\lambda_k$  - випадкова індикаторна функція [1.1];  
 - кількість компонентів в композиційному матеріалі.

Рівняння термопружності у рамках середовища класу  $B_2$  з урахуванням формул (1.80) і (1.81) запишеться:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^N \left( \theta_{ijmn}^k \varepsilon_{mn} + a_{ij}^k \right), \quad (1.82)$$

де  $\varepsilon_{mn}$  - випадкові мікроструктурні деформації.

Усреднюючи рівняння (1.82) та враховуючи статистичну незалежність  $\theta_{ijmn}^k$  і  $a_{mn}^p$ , матимемо:

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \sum_{k=1}^N \left( \langle \theta_{ijmn}^k \rangle \varepsilon_{mn} + \langle a_{ij}^k \rangle \right), \quad (1.83)$$

де  $\tilde{\lambda}, \tilde{\varepsilon}_{mn}$  - варіації випадкових функцій.

Враховуючи рівність  $\langle \sigma_{ij} \rangle = \langle \xi_{ij} \rangle$ , а також рівність першого доданку в рівнянні (1.83) величині  $C_{ij\alpha\beta}^0, a_{\alpha\beta}^0$ , отримаємо:

$$\tilde{\lambda}_{\alpha\beta} \cdot a_{\alpha\beta}^0 = \tilde{\xi}_{ij}, \quad (1.84)$$


де 

Для хаотично армованих композиційних матеріалів, що мають ізотропні фізико-механічні характеристики, макроскопічні КЛТР визначаються з вирішення системи рівнянь (1.84) за співвідношенням:

$$q_j = \delta_{ij} S_{ijmn} \sigma_n, \quad (1.85)$$

де  $S_{ijmn}$  - зворотна матриця для  $C_{ijmn}$ .

Компоненти матриці  $S_{ijmn}$  для ізотропних багатокомпонентних композитів матимуть значення:

$$S_{11} = \frac{[(c_{111})^2 - (c_{112})^2]}{D}; \quad S_{12} = \frac{[(c_{112})^2 - c_{111} \cdot c_{112}]}{D}; \quad (1.86)$$


### 1.7 Математична модель оцінки коефіцієнтів теплопровідності композиційних матеріалів

Теплопровідність композиційних матеріалів розраховували таким чином. У рамках середовища класу  $B_2$  [1.1] коефіцієнти теплопровідності багатокомпонентного композиту  $a_{ij}$  записуються у вигляді [1.2]:

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ij}^k \cdot \lambda_k, \quad (1.87)$$

де  $a_{ij}^k$  - коефіцієнти теплопровідності  $k$ -го компонента композиту;

$\lambda_k$  - випадкова індикаторна функція компонента  $k$  [1.1];

$N$  - число компонентів в композиті.

Рівняння стаціонарної теплопровідності хаотично армованого середовища має вигляд:

$$a_{\beta\alpha} \cdot \tau_{\beta} = C, \quad (1.88)$$

де  $a_{ij}$  - випадкові коефіцієнти теплопровідності;

$\tau$  - випадкова температура;

$$a_{\beta\alpha} = \frac{\partial a_{\beta}}{\partial x_{\alpha}}. \quad (1.89)$$

У рівнянні (1.88) і далі за грецькими індексами, що повторюються, здійснюється підсумовування від 1 до 3.

Випадкові значення  $a_{ij}$  і  $\tau$  можна записати у вигляді:

$$a_{ij} = \langle a_{ij} \rangle + \tilde{a}_{ij}; \quad (1.90)$$

$$\tau = T + \tilde{\tau}, \quad (1.91)$$

де  $\langle \dots \rangle$  - оператор статичного усереднювання;

$\tilde{\tau}$  - позначення пульсацій випадкових функцій;

$T$  - макроскопічна температура.

Макроскопічне рівняння теплопровідності для ізотропного середовища буде:

$$a_{\beta\alpha}^M \cdot T_{\beta} = C, \quad (1.92)$$

де  $a_{ij}^M$  - макроскопічні коефіцієнти теплопровідності.

Усереднюючи рівняння (1.88) з урахуванням виразів (1.90) і (1.91) отримаємо

$$\left( \langle a_{\alpha\beta} \rangle + \langle a_{\alpha\beta}^o \varphi \rangle \right)_{,\alpha} T_{,\alpha} = 0. \quad (1.93)$$

Порівнюючи залежності (1.93) і (1.92), отримаємо

$$\langle a_{\beta\alpha} \rangle + \langle a_{\beta\alpha}^o \varphi \rangle = C. \quad (1.94)$$

У рівнянні (1.94) величина функції  $\varphi$  визначається у вигляді

$$\varphi = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi^{(k)}; \quad (1.95)$$

$$\langle a_{\beta\alpha} \rangle + \langle a_{\beta\alpha}^o \varphi \rangle = C; \quad (1.96)$$

$$\langle a_{\beta\alpha} \rangle + \langle a_{\beta\alpha}^o \varphi \rangle = C. \quad (1.97)$$

За першим наближенням можна записати

$$\varphi^{(1)} = \frac{\tilde{a}_{\beta\alpha} \cdot \delta_{\beta\alpha}}{\langle a_{\beta\alpha} \rangle}. \quad (1.98)$$

Підставляючи співвідношення (1.98) до рівняння (1.94), отримаємо



$$\langle \lambda_{ij} \rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_k \langle a_{ij}^k \rangle \quad (1.99)$$

Усреднюючи рівняння (1.87) та віднімаючи усереднене значення з (1.87), отримаємо:

$$\langle \lambda_{ij} \rangle - \lambda_{ij} = \sum_{k=1}^N \lambda_k \langle a_{ij}^k \rangle - \lambda_{ij} \quad (1.100)$$

Співвідношення (1.100) отримане за умови статистичної незалежності  $\lambda_k$  і  $a_{ij}^k$ .

Момент другого порядку для коефіцієнтів теплопровідності у формулі (1.99) визначиться як

$$\langle \lambda_{ij}^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_k^2 \langle a_{ij}^k \rangle + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \lambda_k \lambda_l \langle a_{ij}^k \rangle \langle a_{ij}^l \rangle \quad (1.101)$$

де  $K_{ij} = \langle a_{ij}^2 \rangle$ ;

$I$  - коефіцієнт варіації коефіцієнтів теплопровідності для компонента композиту.

Підставляючи співвідношення (1.101) до рівняння (1.99) та перетворюючи, отримаємо:

$$\langle \lambda_{ij}^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_k^2 \langle a_{ij}^k \rangle + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \lambda_k \lambda_l \langle a_{ij}^k \rangle \langle a_{ij}^l \rangle \quad (1.102)$$

де  $I_k$  - коефіцієнт варіації для коефіцієнтів теплопровідності  $k$ -го компонента композиту [1.11];

$P_k$  - об'ємний вміст компонента композиту з номером  $k$ ;

$\langle \dots \rangle$  - оператор статистичного усереднювання;

$D_k^2$  - момент другого порядку для  $\lambda_k$ ;

$\langle a_{ij} \rangle$  - середнє значення, що отримане усереднюванням рівняння (1.87).

Величина обчислюється за формулою [1.2]:

$$D_k^2 = P_k(1 - P_k). \quad (1.103)$$

## **2 СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

### **2.1 Модель процесів карбонізації з термохімічними перетвореннями компонентів ВВКМ**

Проблема формування карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів із заданою структурою і фізико-механічними властивостями є актуальною, а методи розрахунку технологічних режимів таких матеріалів представляють безперечний науковий інтерес.

В процесі карбонізації вуглепластиків на основі вуглецевих волокон і фенол-формальдегідної матриці формується необхідна структура карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів [2.1, 2.2, 2.3].

В процесі карбонізації вуглецевих композитів відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в об'ємі полімерної матриці з утворенням коксового залишку. При цьому виділяються летючі газоподібні речовини різного складу і реалізуються процеси термохімічної усадки, температурного розширення і пороутворення. Таке різноманіття процесів обумовлює утворення мікротріщин, мікропор і формування поля мікроструктурної напруги.

Для розрахунку даних процесів можливе використання методів мікромеханіки композитів [2.4]. При цьому класичні підходи мікромеханіки композитів доповнюються обліком процесів руйнування і зміни властивостей компонентів як в результаті механічних навантажень, так і температурної дії [2.5, 2.6, 2.7, 2.8].

Моделювання процесу карбонізації базується на представленні вуглецевих композиційних матеріалів мкронеоднороднім середовищем класу  $V_2$ . Для модельного середовища із змінними властивостями в процесі термообробки фізичні рівняння можуть бути представлені наступному вигляді [2.9, 2.10]:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[ \varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (2.1)$$

де  $\xi_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – мікроструктурна напруга і деформації відповідно;

$Q_{ijmn}^k$  – випадкові модулі пружності  $k$ -того компонента вуглецевого композиційного матеріалу при температурі  $T$ ;

$\omega^k$  – випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей компонентів композиційного матеріалу від ступеня структурних перетворень при температурі  $T$ ;

$b_{ij}^k$  – випадкові коефіцієнти термічного розширення  $k$ -того компонента;

$\psi^k$  – випадкові термоусадочні функції, які встановлюють залежність термічної усадки  $k$ -того компонента від температури карбонізації;

$T$  – температура процесу;

$N$  – кількість компонентів у вуглецевому композиційному матеріалі;

$\lambda^k$  – випадкова індикаторна функція.

У (2.1) і далі по індексах, що повторюються, проводиться підсумовування від 1 до 3.

У даній роботі для рівняння (2.1) розроблена методика побудови випадкових термоструктурних функцій  $\omega^k$ , яка представляється у вигляді множення двох випадкових функцій, одна з яких характеризує процес дефектоутворення, друга – зміну пружних характеристик компонентів вуглецевого композиційного матеріалу при температурі процесу.

Визначення параметрів випадкових термоструктурних функцій  $\psi^k$  базується на розрахунково-експериментальному методі, для якого необхідно експериментальним шляхом встановити термохімічні усадки кожного компонента вуглецевого композиційного матеріалу.

Для оцінки зміни властивостей в процесі карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів будується математична модель процесу карбонізації. Модель заснована на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів, яка дозволяє визначати мікроструктурну напругу і оцінювати рівень мікроструктурних перетворень, зміну властивостей і коефіцієнтів термохімічної усадки в компонентах композиційного матеріалу (вуглецевих волокнах і матриці):

$$\xi_{i\alpha,\alpha} = 0; \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\chi_{i,j} - \chi_{j,i}); \quad (2.3)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[ \varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^k b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (2.4)$$

$$\chi_i \Big|_s = 0, \quad (2.5)$$

де  $\xi_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – мікроструктурна напруга і деформації відповідно;

$\chi_i$  – вектор випадкових мікроструктурних переміщень;

$Q^k_{ijmn}$  – випадкові модулі пружності компонентів композиційного матеріалу;

$\omega^k$  – випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей композиційних матеріалів від ступеня їх структурних перетворень при термохімічній обробці і враховують процеси тріщиноутворення;

$\lambda_k$  – випадкова індикаторна функція, яка визначає вірогідність приналежності даної крапки в об'ємі композиту з номером  $k$ ;

$b_{ij}^k$  – випадкові компоненти лінійного термічного розширення компонентів;

$\psi^k$  – випадкові термоусадочні функції, які встановлюють залежність термохімічної усадки компонентів композиційного матеріалу від температури процесу;

$T$  – температура процесу;

$s$  – межа композиційного матеріалу;

$N$  – число компонентів в композиційному матеріалі;

$k$  – номер компоненту композиту ( $k = 1 \dots N$ ).

Рішення задачі (2.2).(2.5) знаходиться в переміщеннях і представляється у вигляді системи рівнянь:

$$C_{ij\alpha\beta}^0 \cdot \chi_{\beta,\alpha}^0 = -\Pi_{ij}, \quad (2.6)$$

де

$$C_{ij\alpha\beta} = \sum_{k=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \cdot \langle \lambda^k \rangle;$$

$$\chi^0 = \chi - \langle \chi \rangle;$$

$$\Pi_{ij} = \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k (1 - \omega^k) \cdot \lambda^k \cdot \left[ e_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta} \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right] + \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \cdot \chi_{\alpha\beta}^0;$$

$e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle$  – макроскопічні деформації композиційного матеріалу;

$\langle \dots \rangle$  – оператор статистичного усереднювання.

Система (2.6) вирішується щодо флуктуацій мікродеформацій у вигляді

$$\varepsilon_{ij}^0 = \int_V G_{i\varphi,j} \cdot \Pi_{\varphi\alpha,\alpha} dV, \quad (2.7)$$

де  $G_{ij}$  – тензор Гріна для середовища з об'ємом  $V$ .

Усреднюючи рівняння (2.4) і виділяючи частину, відповідальну за пружні характеристики, можна записати

$$C_{ijmn}^I = \sum_{k=1}^N \left\{ \langle \mathcal{Q}_{ijmn}^k \rangle \langle \lambda^k \rangle [1 - \langle \omega^k \rangle] + \langle \lambda^{0k} \cdot \Phi_{ijmn}^0 \rangle \right\}, \quad (2.8)$$

де  $C_{ijmn}^I$  – мікроскопічні модулі пружності композиту;

$\Phi_{ijmn}^0$  – флуктуація тензора четвертого рангу, залежного від властивостей компонентів композиту [2.4].

Записуючи рівняння (2.4) для флуктуацій мікронапруги  $\zeta_{ij}^0$ , отримаємо

$$\begin{aligned} \zeta_{ij}^0 = & \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^{0k} (1 - \omega^k) \left[ \lambda^k \varepsilon_{\alpha\beta}^0 + e_{\alpha\beta} \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \lambda^k \cdot \Delta T \right] - \\ & - \sum_{k=1}^N C_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \left[ \lambda^{0k} \cdot e_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}^0 \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

Підстановкою рішення (2.7) у вираз (2.9) визначаються флуктуації мікронапруги. Дисперсії розподілу мікронапруги обчислюються по відомих формулах:

$$D_{ij}^{mn} = \langle \zeta_{ij}^0 \cdot \zeta_{mn}^0 \rangle. \quad (2.10)$$

Середні значення мікронапруги в компонентах композиту визначаються [2.4]:

$$\sigma_{ij}^k = \sigma_{ij} + \langle \lambda^k \rangle^{-1} \langle \lambda^0 \cdot \zeta_{ij}^0 \rangle \quad (2.11)$$

де  $\sigma_{ij}^k$  – мікроскопічна напруга в компоненті з номером  $k$ ;  
 $\sigma_{ij}$  – макроскопічна напруга в композиті.

Дисперсія розподілу мікроструктурної напруги в компонентах композиту визначається з обліком (2.9) і (2.10) [2.4]:

$$D_{ij}^k = \left\langle \left( \zeta_{ij}^{0k} \right)^2 \right\rangle = \left( \sigma_{ij} \right)^2 + D_{ij}^{ij} - \left\langle \lambda^k \right\rangle \cdot \left\langle \lambda^{0k} \cdot \left( \zeta_{ij}^{0k} \right)^2 \right\rangle + 2\sigma_{ij}^2 \left\langle \lambda^{0k} \cdot \zeta_{ij}^{0k} \right\rangle. \quad (2.12)$$

Термоструктурні функції  $\omega^k$  задаються у вигляді

$$\omega^k = \int_{T_0}^T \Omega_k(\zeta) \cdot F^k(T) dT, \quad (2.13)$$

де  $\Omega_k(\zeta)$ ,  $F^k(T)$  – випадкові функції, які залежать відповідно від рівня напруги, що діють, і температури.

Моментні функції першого і другого порядків для виразу (2.13) представлялися у вигляді

$$\left\langle \omega^k \right\rangle = \int_{T_0}^T \left\langle \Omega^k \cdot (\zeta) \right\rangle \left\langle F^k \right\rangle dT, \quad (2.14)$$

$$\left\langle \left( \omega^k \right)^2 \right\rangle = \int_{T_0}^T \left\langle \left[ \Omega^k \cdot (\zeta) \right]^2 \right\rangle \left\langle F^k \right\rangle^2 dT \quad (2.15)$$

У виразах (2.14) і (2.15) середнє значення і дисперсія функції  $\Omega^k(\zeta)$  задаються з урахуванням рівнянь (2.11) і (2.12):



$$\langle \Omega^k(\zeta) \rangle = P^k = 1 - \frac{1}{(2\pi \cdot D_{ij}^k)^{0.5}} \cdot \int_{\sigma_B^-}^{\sigma_B^+} \exp \left[ \frac{(x - \sigma_{ij}^k)^2}{2D_{ij}^k} \right] dx; \quad (2.16)$$

$$\langle (\Omega^{0,k}(\zeta))^2 \rangle = P^k (1 - P^k), \quad (2.17)$$

де  $\sigma_B^+$ ,  $\sigma_B^-$  – межа міцності компонентів композиту при розтягуванні і стисненні відповідно.

Для полімерної матриці і вуглецевих волокон моменти функції першого і другого порядку для  $F^k(T)$  представляються як

$$\langle F^k(T) \rangle = \sum_{i=1}^Q \varphi_i^k \cdot \exp \left[ \frac{\delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (2.18)$$

$$\langle F^{0k^2}(T) \rangle = \sum_{i=1}^Q h_i^k \cdot \exp \left[ \frac{f_i^k (T_i - T_n)}{R^2 \cdot T^2} \right]^2, \quad (2.19)$$

де  $Q$  – число характеристичних температурних точок, при яких змінюється характер залежності пружних властивостей від температури;

$\varphi_i$ ,  $\delta_i$ ,  $h_i$ ,  $f_i$  – експериментальні константи ( $p = 1 \dots 3$ ;  $q = 1 \dots 3$ ;  $m = 1 \dots 3$ ;  $n = 1 \dots 3$ ).

Моментні функції першого і другого порядку для  $\psi^k$ , що встановлюють залежність зміни термоструктурних усадок компонентів композиту від температури, можна також представити у вигляді виразів:

$$\langle \psi_{(T)}^k \rangle = \sum_{i=1}^Q \eta_i^k \cdot \exp \left[ \frac{\Delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (2.20)$$

$$\langle (\psi^k)^2 \rangle = \sum_{i=1}^Q \gamma_i^k \cdot \exp \left[ \frac{Y_i^k (T_i - T_n)}{R^2 \cdot T^2} \right]^2, \quad (2.21)$$

Розроблена модель дозволяє, з використанням спеціальної створеної програми, здійснювати на ПК: вибір і обробку експериментальних даних; визначати середні значення і дисперсії мікронапруги в компонентах вуглецевих композиційних матеріалів; виконувати оцінку пошкодженості компонентів; оцінювати зміну пружних властивостей, коефіцієнтів термохімічної усадки і лінійного термічного розширення композиту для довільних температур карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів залежно від рівня температури.

## **2.2 Визначення параметрів термоусадочних функцій**

При карбонізації заготовок з вуглепластика фенол-формальдегідна матриця змінює свої фізико-механічні характеристики.

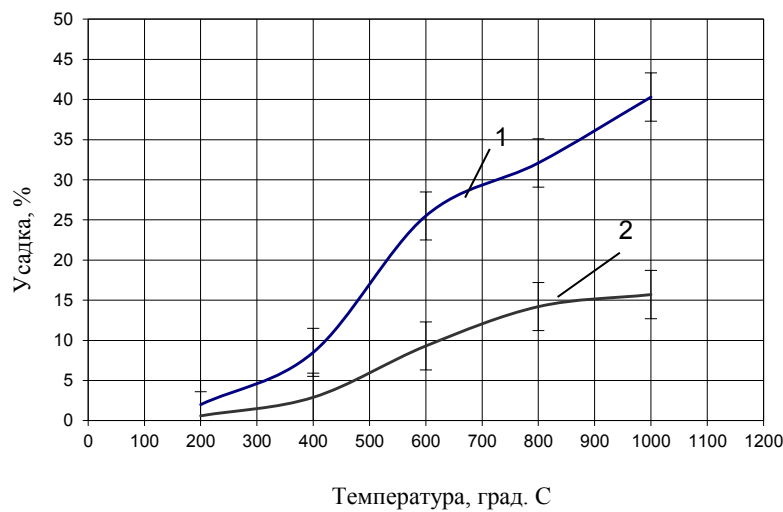
Для дослідження фізико-механічних перетворень в смолах фенол-формальдегідних виготовлялися зразки по наступній технологічній схемі:

- отримання форполімеру (нагріваючи до температури  $363 \pm 5$  К і витримці  $40 \pm 5$  хв);
- приготування прес-порошку (помел форполімеру до порошку з розмірами не більше  $0,2$  мм);
- пресування заготовок зразків (питомий тиск пресування  $30$  МПа, температура пресування  $443 \pm 10$  К, час витримки при температурі і тиску –  $120$  хв);
- механічна вирізка зразків (довжина –  $60$  мм, ширина –  $15$  мм, товщина –  $7$  мм).

Процес карбонізації реалізований в середовищі захисного газу (азот) із швидкістю нагріву  $6,8$  К/хв до температури  $1273$  К. Усадки зразків визначали періодично через кожних  $373$  К.

На рисунку 2.1 представлені об'ємні і лінійні усадки фенол-формальдегідної смоли в процесі карбонізації.

Як видно з представленого графіка об'ємні і лінійні усадки ФФС при карбонізації мають три характеристичні температури. При карбонізації смоли до 673 К йде незначне збільшення значень усадки, з підвищенням температури до 873 К йде різке збільшення значень величини усадки. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 1073 К усадка ФФС відбувається плавніше.



1 – об'ємні усадки; 2 – лінійні усадки

Рисунок 2.1 – Усадок отвердженої смоли фенол-формальдегідної в процесі карбонізації:

Таблиця 2.1 – Параметри термоусадочних функцій для фенол-формальдегідної смоли

$Q_i$	$T_i$	$\eta_i$	$\Delta_i$	$\gamma_i$	$Y_i$
1	400	0,08	0,13	0,04	0,12
2	600	0,26	0,24	0,03	0,19
3	800	0,32	0,21	0,04	0,18

### 2.3 Характеристики міцності ФФС

Для визначення модулів пружності компонентів композиту використовувався прилад УК-10 П і методика, представлена в [2.11].

Результати отриманих даних представлені на рисунку 2.2.

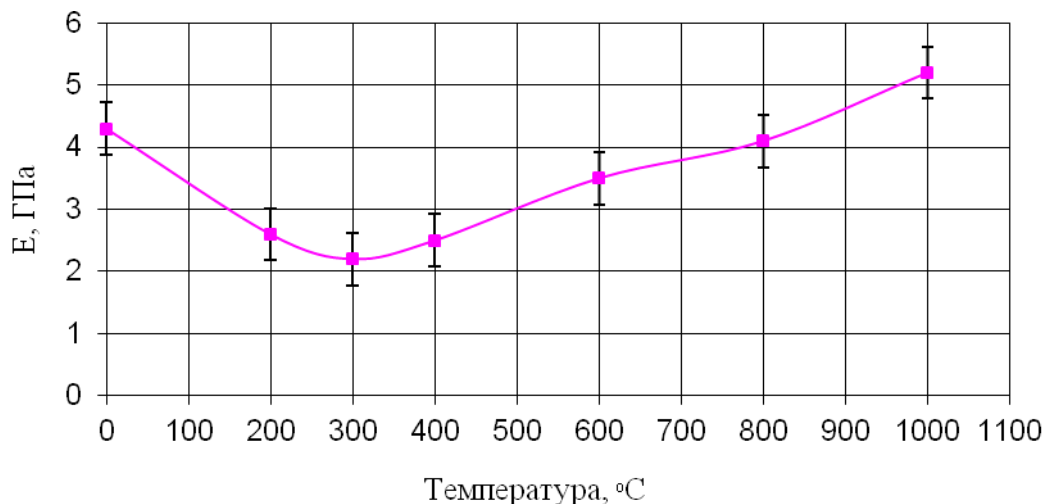


Рисунок 2.2 – Зміна пружних характеристик

Як видно з приведених кривих динамічний модуль ФФС температури поступово зменшується і до 1273 К стає практично постійним. Для визначення характеристик міцності волокнистих матеріалів проводилися випробування по методиці, описаній в роботі [2.12]. Результати проведених експериментів представлені на рисунку 2.3.

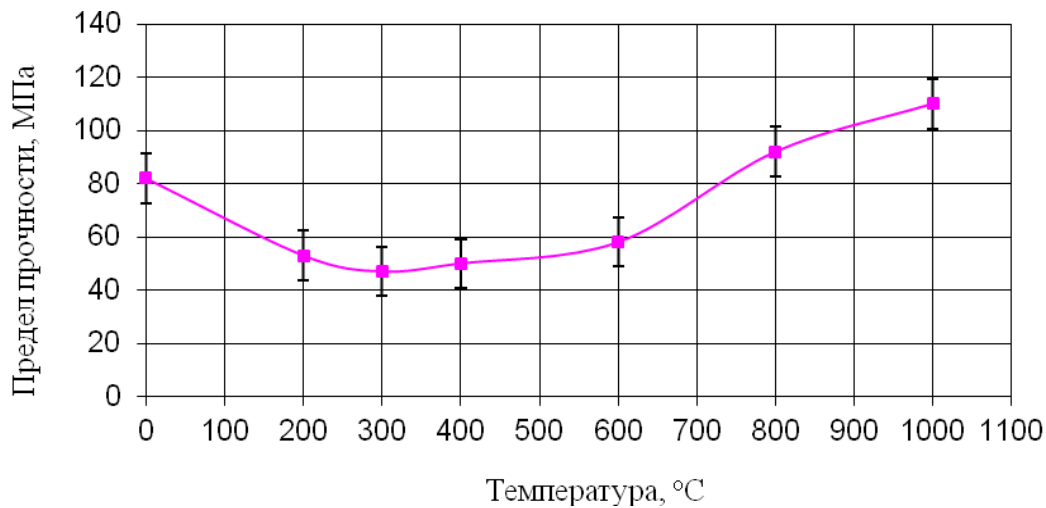


Рисунок 2.3 – Характеристики міцності компонентів (ФП – отверджена ФФС)

Межа міцності для отверджених ФФС з початком підвищення температури і до 523 К знижується. При температурі вище 573 К починається процес утворення передструктури стекловуглецю, у зв'язку з чим, його характеристики міцності знижуються, але з подальшим підвищенням температури її міцність значно зростає у зв'язку з утворенням жорсткого полімеру сітчастої структури стекловуглецю з високою міцністю.

За даними кривих представлених на рисунках 2.2 і 2.3 параметрів функцій (2.18) і (2.19) приймуть значення, приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Параметри термоструктурних функцій для отвердженої ФФС

Параметри	$\eta_{i(i=1)}$	$\Delta_{i(i=1)}$	$\gamma_{i(i=1)}$	$Y_{i(i=1)}$
Значення параметрів	0,120	0,040	0,014	0,021

Дані таблиць 2.1, 2.2 дозволяють визначити характеристики пружності, міцності і усадки ВВКМ в процесі карбонізації.

## 2.4 Процес карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів

Під процесом карбонізації полімерів мають на увазі перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок, що відбувається при дії температури. В процесі карбонізації розриваються відносно неміцні зв'язки органічної молекули, відщеплюються групи атомів, які виділяються у вигляді летючих продуктів. Одночасно виникають нові, міцніші вуглець – вуглецеві зв'язки. Таким чином, для карбонізації характерні безперервне видалення неуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомполімерів виникає ряд проблем, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготовки і можливостями устаткування для карбонізації. Важливе значення мають економічні показники процесу карбонізації.

Головним питанням технології карбонізації є: температурний режим нагріву, вибір захисного середовища, стабілізація форми виробів і вимоги екологічної безпеки [1.1].

Використання електричних печей реторт дозволяє вирішувати більшість вказаних питань і в даний час є оптимальним рішенням, використовуваним у вітчизняній і міжнародній практиці [2.13, 2.1].

Для завершення процесу утворення вуглецевої матриці достатньо температури 1375 – 1446 К.

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального (або повної відсутності) окислення поверхні матеріалу і забезпеченням необхідних умов тепловіддачі всього завантаження печі. Для цих цілей використовували азот і вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями [2.1, 2.14].

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів приведені в таблиці 2.3, захисне середовище азот і коксова засипка.

Таблиця 2.3 – Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

Стадії карбонізації	Температура, К	Швидкість нагріву (охладжування), К/хв
I	293 – 393	20 – 30
	393 – 523	15 – 18
II	523 – 723	8 – 10
	723 – 873	5 – 8
III	873 – 1123	8 – 12
	1123 – 1223	8 – 10
IV	1223 – 343	7 – 9

Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомполімеру: завершення отвердження зв'язуючого (СФ – 010 ГОСТ 18694 – 80, отверджувач – гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 – 83Е); стабільність вмісту функціональних груп в ланках макромолекул; високу монолітність і міцність. Перераховані чинники сильно впливають на вихід коксу, стабільність форми і розмірів матеріалу виробів після завершення карбонізації[2.7].

Друга стадія карбонізації починається при температурі 846 – 896 К і характеризується інтенсивним виділенням  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного зростання їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення частки вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34 % у полімері до 74 % у частково карбонізованій матриці.

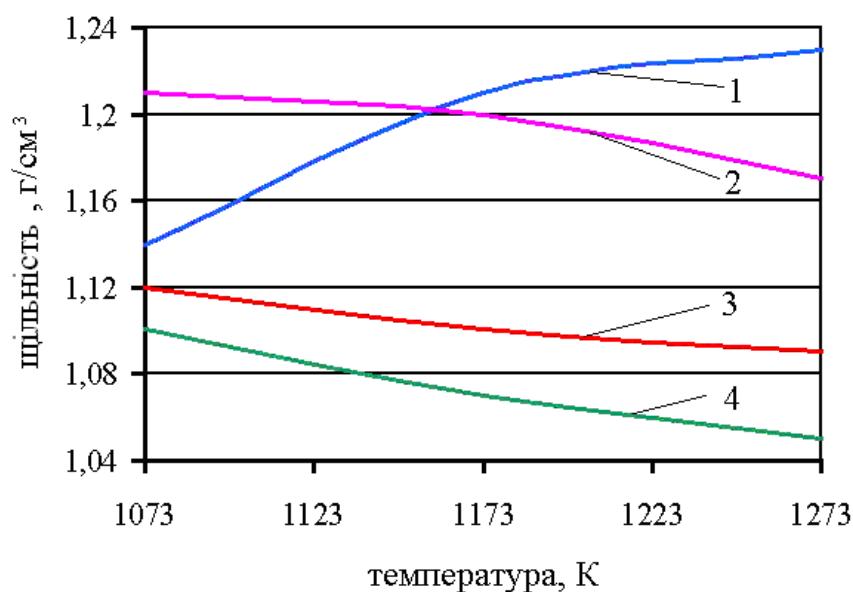
Третя стадія карбонізації починається з температури 873 К і закінчується при 1123 К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за всім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси, обумовлені зміною їх щільності і пористості. Ступінь зміни цих характеристик залежить від зовнішнього середовища і швидкості підйому температури. Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах представлена на рисунку 2.4.

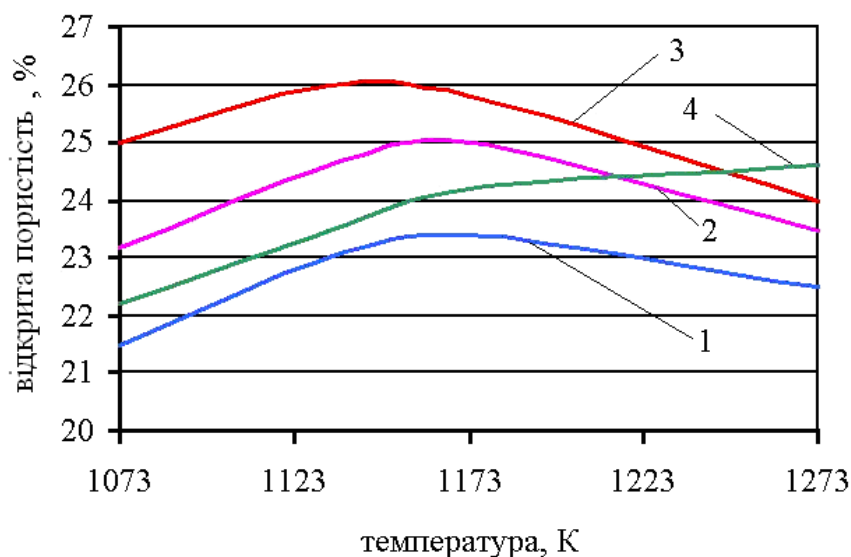
Карбонізація в газовому захисному середовищі – азоті (криві 1 і 2 рис. 2.4) дозволяє отримати щільність  $1,22 \text{ г/см}^3$  при швидкості нагріву  $12 \text{ К/хв}$  і  $1,17 \text{ г/см}^3$  при швидкості нагріву  $20 \text{ К/хв}$ . У цих умовах загальна пористість складає  $22,5 \%$  і  $23,5 \%$ .

Карбонізація в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 2.4) забезпечує отримання щільності при швидкості нагріву  $12 \text{ К/хв}$  –  $1,09 \text{ г/см}^3$  і при швидкості  $20 \text{ К/хв}$  –  $1,05 \text{ г/см}^3$ . Пористість в цих умовах складає  $24 \%$  і  $24,5 \%$  відповідно.

Четверта стадія – охолодження. Головне завдання даної стадії – забезпечити збереження форми виробу при термічній усадці.







б

1 – азот,  $V = 12$  К/хв; 2 – азот,  $V = 20$  К/хв; 3 – коксова засипка,  $V = 12$  К/хв; 4 – коксова засипка,  $V = 20$  К/хв.

а – щільність; б – відкрита пористість

Рисунок 2.4 – Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах

Пориста структура карбонізованих вуглецевих композитів має складний розподіл пор по розмірах. Для визначення розподілу пор по значеннях ефективних діаметрів і об'ємі пор застосовують різні методи [2.15].

Розподіл пор по ефективному радіусу може бути реалізоване методами: капілярній дефектоскопії ( $r_{\text{еф}} > 0,1$  мкм), капілярній проникності ( $0,01 \leq r_{\text{еф}} \leq 100$  мкм), адсорбційно-структурним ( $0,0003 \leq r_{\text{еф}} \leq 0,05$  мкм), малокутового розсіяння ( $0,0005 \leq r_{\text{еф}} \leq 0,7$  мкм), газовою або рідинною пікнометрії ( $0,0002 \leq r_{\text{еф}} \leq 0,001$  мкм). Найбільш ефективним методом є метод ртутної порометрії ( $0,0015 \leq r_{\text{еф}} \leq 800$  мкм), який знайшов найбільш широке розповсюдження [2.15, 2.16].

На рисунку 2.5 приведені результати дослідження пористої структури вуглецевого карбонізованого матеріалу.

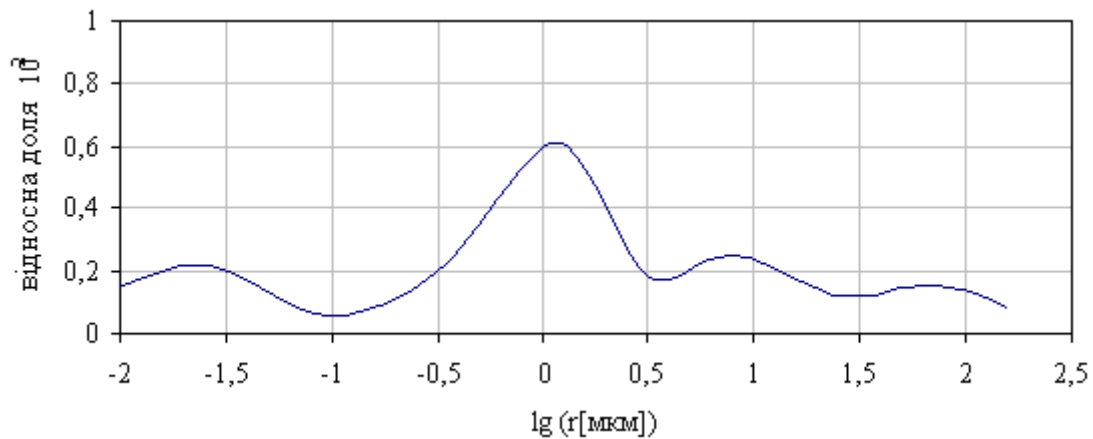


Рисунок 2.5 – Диференціальна крива розподілу пор по еквівалентних радіусах вуглецевого карбонізованого композиту

На рисунку 2.5 приведена диференціальна крива розподілу об'єму пор по еквівалентних радіусах. Максимуми на кривих показують, що переважають пори певного розміру. Пори з радіусом в діапазоні від 0,01 до 0,1 мкм складають 17 %, з радіусом від 0,1 до 2,5 мкм – 48 %, 2,5 до 25 мкм – 23 % і пори з розмірами від 25 до 200 мкм – 12 %.

Проведені розрахунки фізико-механічних характеристик вуглецевих композитів в процесі карбонізації. Результати розрахунків представлені в таблиці 2.4. При температурі 293 К представлені характеристики вуглепластика, а при 1273 К – карбонізованого композиту.

У таблиці 2.5 представлені характеристики вуглепластикових і карбонізованих заготовок, отриманих методом намотування вуглецевого джгута ВМН-4 і фенол-формальдегідного зв'язуючого на основі СФ-010.

Маса заготовок в процесі карбонізації зменшилася на 12,7...13,6%, щільність – на 10,1...11,6 %. Пористість карбонізованих заготовок збільшилася до 24 %.

Таблиця 2.4 – Залежність властивостей вуглепластика від температури карбонізації для різних схем армування (ВМН-4+ СФ-010)

Т, °С	Армування кут. град.	E <sub>11</sub> , МПа	E <sub>22</sub> , МПа	σ, МПа	μ <sub>12</sub>	μ <sub>21</sub>	КТЛР·10 <sup>6</sup> , 1/°С		
							α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	α <sub>3</sub>
20	0:90	11844	11844	99,1	0,1	0,1	1,7	1,7	3,6
300		10463	10463	96,5	0,069	0,069	6,1	6,1	11,9
600		10591	10591	88,8	0,045	0,045	1,0	1,0	2,0
800		11126	11126	94,2	0,066	0,066	-2,3	-2,3	4,6
20	45:45	1379	1379	8,2	0,89	0,89	1,7	1,7	3,6
300		982,3	982,3	2,9	0,91	0,91	6,1	6,1	11,9
600		1120	1120	3,3	0,89	0,89	1,0	1,0	2,0
800		1246,5	1246,5	7,3	0,89	0,89	-2,3	-2,3	-4,6
20	0	21159	2015	188,6	0,055	0,57	0,13	3,6	3,6
300		19397	1153	178	0,036	0,61	0,29	11,9	11,9
600		20105	838	175	0,023	0,56	0,71	2,0	2,0
800		20570	1363	197,6	0,035	0,53	0,37	-4,6	-4,6
20	90	2015	21159	18,1	0,57	0,058	3,6	0,14	3,6
300		1154	19397	14,9	0,61	0,036	11,9	0,29	11,9
600		838	20105	5,0	0,56	0,023	2,0	0,71	2,0
800		1363	20570	11,9	0,53	0,035	-4,6	-0,37	-4,6

Таблиця 2.5 – Властивості вуглепластикових і карбонізованих заготовок (ВМН-4+СФ-010)

Параметр	Вуглепластик	Карбонізо- вана	Вуглепластик	Карбонізо- вана
Маса, кг	100,3	86,6	75,4	65,8
Ступінь отвердження, %	90,8	-	93,5	-
Вміст зв'язуючого, %	32,7	-	26,6	-
Щільність, г/см <sup>3</sup>	1,47	1,30	1,48	1,29
Пористість, %	0	24	0	22,8
Втрата маси, %	-	13,7	-	12,7

Таблиця 2.6 – Залежність характеристик вуглепластика на основі ВМН-4 і СФ-010 від температури карбонізації

Температура, К	Усадка по товщині, %		Усадка по ширині, %		Міцність на зрушення, МПа
	Розрахунок	Дослід	Розрахунок	Дослід	
673	0,04	0,05 ± 0,01	0,02	0,03 ± 0,01	5,8 ± 0,4
773	0,04	0,45 ± 0,03	0,16	0,18 ± 0,05	5,0 ± 0,3
823	0,69	0,60 ± 0,05	0,37	0,34 ± 0,05	4,7 ± 0,3
873	1,02	0,98 ± 0,05	0,64	0,58 ± 0,10	4,5 ± 0,3
973	1,73	1,60 ± 0,10	1,12	1,05 ± 0,10	1,4 ± 0,2
1073	1,74	1,60 ± 0,10	1,14	1,06 ± 0,10	1,2 ± 0,2

Триботехнічні характеристики карбонізованих вуглецевих композитів представлені в таблиці 2.7. Коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу визначалися на машині тертя СМТ-1М по системі диск – колодка.

Триботехнічні характеристики визначалися для карбонізованого композиту, армованого волокнами ВМН-4 під кутом  $\pm 30$  кут. градусів до координати  $x_1$ .

Таблиця 2.7 – Коефіцієнти тертя і знос карбонізованого ВКМ

Характеристика	Напряв площині тертя до осі $x_1$			
	0	30	60	90
Коефіцієнт тертя	0,16	0,21	0,17	0,13
Лінійний знос $10^5$ , мкм/м	1,80	3,70	1,90	1,60

## 2.5 Профілізація пористої структури і щільності вуглецевих композитів в середовищі діоксиду вуглецю

Вуглецеві композити складаються з вуглецевих волокон, карбонізованої фенол-формальдегідної смоли і піролітичного вуглецю. На стадії виготовлення вуглепластика технологічними методами здійснюють повне обволікання вуглецевих волокон рідким зв'язуючим матеріалом. Після отвердження зв'язуючого матеріалу і подальшого завершення процесу карбонізації вуглепластика поверхня волокна характеризується наявністю шаруючи стекловуглецю. Піролітичний обложений вуглець частково заповнює пористий простір карбонізованого зв'язуючого матеріалу. Проте в процесі газофазного осадження піролітичного вуглецю в об'ємі проточного реактора ізотермічного типу відбувається утворення технічного вуглецю (сажі), який має можливість заповнювати об'єм крупних транспортних пор вуглепластика. У зв'язку з цим процес газифікації вуглецевих композитів необхідно досліджувати на зразках із стекловуглця, піролітичного вуглецю і сажі.

В процесі газофазного ущільнення пористих вуглецевих композитів найбільш важливе значення має пориста структура. Наявність транспортних пор і їх геометрична форма забезпечують якісне піролітичне ущільнення як в

умовах ізотермічного методу, так і методу зони піролізу, що радіально переміщається [2.17, 2.18].

Висока ефективність ізотермічного методу ущільнення припускає наявність профільованої пористості, яку забезпечують розрахункові параметри процесу газифікації вуглецевих композитів [2.19].

Вивчення закономірностей розвитку внутрішньої структури вуглецевих композитів при взаємодії з газовими реагентами дозволяє визначити технологічні параметри, необхідні для формування заданої щільності і пористості по товщині матеріалу.

Основними технологічними параметрами газифікації є тривалість процесу, початкова пористість вуглецевого композиту, температура і концентрація газового реагенту. Початкова пористість формується на етапах виготовлення вуглепластика і процесу тієї, що його карбонізує і визначає дифузійні потоки газового реагенту в об'ємі газифікованого вуглецевого композиту.

Температура і концентрація газового реагенту задають швидкість процесу газифікації, яка, у свою чергу, визначає структуру пор по товщині вуглецевого композиту.

Якщо товщина вуглецевого композиту значно більше товщини шаруючи, в якому локалізується реакція газифікації, то процес формування щільності композиту описується системою диференціальних рівнянь:

$$v \cdot \frac{d\rho}{dx} = \beta \cdot k \cdot S \cdot C ; \quad (2.22)$$

$$v \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left( D \cdot \frac{dC}{dx} \right) - k \cdot S \cdot C , \quad (2.23)$$

де  $\rho$  – щільність вуглецевого композиту, кг/м<sup>3</sup>;

$C$  – концентрація газового реагенту, кг/м<sup>3</sup>;

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$S$  – питома реакційна поверхня,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;

$k$  – константа швидкості газифікації,  $1/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;

$v$  – лінійна швидкість руху фронту газифікації,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$\beta$  – стехіометричний чинник реакції газифікації;

$x$  – координата, направлена від поверхні в глибину вуглецевого композиту,  $\text{м}$ .

У рівняннях (2.22) і (2.23) лінійна швидкість руху фронту газифікації визначається співвідношенням

$$v = \frac{K_S}{\rho_0}, \quad (2.24)$$

де  $K_S$  – питома поверхнева швидкість реагування,  $(\text{кг} \cdot \text{с})/\text{м}^2$ ;

$\rho_0$  – початкова щільність вуглецевого композиту,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Величини коефіцієнта дифузії  $D$  і питомій реакційній поверхні  $S$  визначаються пористістю композиту, а, отже, є функціями його щільності.

Для вирішення системи рівнянь (2.22).(2.23) задаються краєві умови:

$$C|_{x=0} = C_S; \quad (2.25)$$

$$C|_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad (2.26)$$

$$\rho|_{x=0} = \rho_S; \quad (2.27)$$

$$\rho|_{x \rightarrow \infty} = \rho_0, \quad (2.28)$$

де  $C_S$  – питома поверхнева концентрація газового реагенту,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$\rho_S$  – питома поверхнева щільність вуглецевого композиту,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Враховуючи значну різницю між величинами параметрів  $C$  і  $\rho$ , з системи рівнянь (2.22).(2.23), отримують

$$\beta \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} = v \cdot (\rho - \rho_0). \quad (2.29)$$

Використовуючи вираз (2.29) і рівняння (2.22), можна записати співвідношення, яке визначає зміну щільності вуглецевого композиту:

$$v^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \frac{d\rho}{dC} = \beta^2 \cdot k \cdot S \cdot D \cdot C. \quad (2.30)$$

Для інтеграції виразу (2.30) необхідно мати залежності питомої реакційної поверхні  $S$  і коефіцієнта дифузії  $D$  від щільності вуглецевого композиту  $\rho$ . З цією метою скористаємося відомими співвідношеннями:

$$S = A \cdot \theta \cdot (1 - \theta); \quad (2.31)$$

$$D = \frac{D_c \cdot \theta}{\zeta}, \quad (2.32)$$

де  $\theta$  – пористість вуглецевого композиту;

$D_c$  – коефіцієнт дифузії у вільному просторі, м<sup>2</sup>/с;

$\zeta$  – коефіцієнт звивистості пор, з достатньою точністю його значення можна прийняти як  $\zeta = 1/\theta$ ;

$A$  – константа, м<sup>2</sup>.

Для виключення константи  $A$  з рівняння (2.31) можна використовувати співвідношення:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\theta \cdot (1 - \theta)}{\theta_0 \cdot (1 - \theta_0)}, \quad (2.33)$$



де  $S_0$ ,  $\theta_0$  – початкова питома реакційна поверхня,  $\text{м}^2$ , і пористість вуглецевого композиту, відповідно.

Враховуючи залежність щільності вуглецевого композиту  $\rho$  від його пористості  $\theta$ , можна записати

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_\delta}, \quad (2.34)$$

де  $\rho_\delta$  – дійсна щільність вуглецевого композиту,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Отже, співвідношення (2.31) і (2.32) з урахуванням виразів (2.33) і (2.34) матимуть вигляд

$$S = S_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}\right)}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{\text{уст}}}\right)}; \quad (2.35)$$

$$D = D_c \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}\right)^2. \quad (2.36)$$

Виконуючи підстановку співвідношень (2.35) і (2.36) у вираз (2.30), отримують рівняння

$$K_S^2 \cdot (\omega - \omega_0) \cdot \frac{d\omega}{dC} = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c \cdot (1 - \omega)^3 \cdot \omega \cdot C \cdot \omega_0}{1 - \omega_0}, \quad (2.37)$$

$$\omega = \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}} \quad \omega_0 = \frac{\rho_0}{\rho_{\text{уст}}}.$$

Рівняння (2.37) визначає залежність щільності вуглецевого композиту від концентрації газового реагенту. Визначальним параметром даного рівняння є

константа швидкості газифікації  $k$ , величину якої знаходять експериментальним шляхом.

Вирішення рівняння (2.37) з урахуванням краєвих умов (2.26) і (2.28) можна записати у вигляді

$$C = \frac{1}{\phi} \cdot \left[ \frac{1 - \omega_0}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)^2} - \frac{1 - 2\omega}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)} - \frac{1}{1 - \omega} - \ln \frac{\omega \cdot (1 - \omega_0)}{\omega_0 \cdot (1 - \omega)} \right]^{0.5}, \quad (2.38)$$

де

$$\phi = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c}{(2K_s)^2}.$$

Після підстановки виразів (2.34) і (2.37) в рівняння (2.22) і нескладних перетворень отримали співвідношення, яке описує розподіл щільності по товщині вуглецевого композиту:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2K_s \cdot (t - 1) \cdot t}{\beta \cdot D_c \cdot t_0} \cdot \left[ \frac{t_0}{2(1 - t_0) \cdot t^2} + \frac{1 - 2t}{2(1 - t_0) \cdot t} - \frac{1}{t} - \ln \frac{(1 - t) \cdot t_0}{t \cdot (1 - t_0)} \right]^{0.5}, \quad (2.39)$$

де  $t = 1 - \omega$ ;  $t_0 = 1 - \omega_0$ .

Чисельне вирішення рівняння (2.39) дозволяє оцінювати розподіл щільності по товщині вуглецевого композиту, зміна його пористої структури в процесі газифікації і реалізувати температурно-тимчасові параметри, що забезпечують заданий градієнт пористості матеріалу.

Для визначення кінетичних параметрів процесу профілізації пористої структури розроблена методика і проведено експериментальне дослідження даного процесу.

Як вуглецеві матеріали використовували піролітичний вуглець (ПВ), стекловуглець (СВ) і технічний вуглець (ТВ) у вигляді сажі.

Отримання зразків піролітичного вуглецю здійснювали шляхом його осадження на поверхні вуглецевих волокон в середовищі природного газу. Порошок стекловуглецю отримували методом помелу компактного матеріалу, отриманого карбонізацією отвердженої фенол-формальдегідної смоли (90 вагових частин СФ-010 і 10 вагових частин ГМТА). Як зразки технічного вуглецю використовували навішування каналної сажі.

Процеси підготовки і проведення експериментів реалізовані по наступній схемі:

- підготовка навішування;
- розрахунок її питомої поверхні;
- розміщення навішування на силовимірюючому пристрої;
- герметизація установки;
- розігрівши нагрівач до встановленої температури;
- подача реакційного газу із заданою швидкістю;
- введення навішування в зону зі встановленою температурою;
- реєстрація втрати маси навішування;
- відбір і аналіз реакційних газів;
- розрахунок параметрів газифікації.

Таблиця 2.8 – Характеристики початкових матеріалів

Найменування характеристики	Номери дослідів						
	1	2	3	4	5	6	7
матеріал навішування	ПВ	ПВ	ПВ	СВ	СВ	ТВ	ТВ
питома поверхня, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,5303	0,5303	0,5303	0,0155	0,0155	100,0	100,0
маса навішування, $10^3 \text{ кг}$	1,3098	1,2584	1,1528	0,5421	0,6424	0,2948	0,2284
поверхня навішування, $10^4 \text{ м}^2$	6940	6660	6113	84,05	99,60	294800	228400

Лінійну швидкість газифікації  $W$  порошкоподібних вуглецевих матеріалів визначали як

$$W = W_{y\partial} \cdot S , \quad (2.40)$$

де  $W_{y\partial}$  – питома швидкість газифікації, 1/(м·с);

$S$  – площа поверхні порошку, м<sup>2</sup>.

Рівняння (2.40) записане без урахування процесу дифузії реакційного газу в об'ємі порошку. Це допустимо у тому випадку, коли висота порошкоподібного навішування достатньо мала.

Питому швидкість газифікації задавали у вигляді:

$$W_{y\partial} = \frac{k \cdot C}{\rho} , \quad (2.41)$$

де  $k$  – константа швидкості газифікації, 1/(м<sup>2</sup>·с);

$C$  – концентрація реакційного газу, кг/м<sup>3</sup>.

У рівнянні (2.40) константу швидкості газифікації  $k$  можна представити з використанням формули Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) , \quad (2.42)$$

де  $k_0$  – передекспонента, 1/(м<sup>2</sup>·с);

$E$  – енергія активації процесу газифікації, Дж/кг;

$R$  – універсальна газова постійна, Дж/(кг·К);

$T$  – температура процесу, К.

Використовуючи співвідношення (2.40)-(2.42) і експериментальні дані, представлені в таблиці 2.9, визначені параметри констант швидкостей газифікації для вуглецевих матеріалів, приведених в таблиці 2.8. Набутих значень енергії активації і передекспоненти представлені в таблиці 2.10.

Таблиця 2.9 – Режими дослідів і параметри газифікації

Номер досліду	Температура, К	$CO_2$		Спад маси $10^{-6}$ кг	Швидкість газифікації	
		концентрація, $10^4$ кг/м <sup>3</sup>	витрата, $10^{-10}$ м <sup>3</sup> /с		масова $10^{-9}$ кг/с	лінійна $10^{-11}$ м/с
1	2	3	4	5	6	7
1	843	63,36	3,42	4,56	4,73	0,31
	913	58,52		5,67	2,52	0,16
	963	55,40		6,55	6,24	0,41
	1033	51,48		14,90	1,61	1,06
	1133	47,08		29,55	17,54	1,15
1	2	3	4	5	6	7
2	963	55,66	3,12	3,83	2,84	0,20
			2,64	4,04	3,40	0,22
			2,01	2,41	2,01	0,13
			1,05	2,21	1,84	0,12
			0,67	2,13	1,77	0,11
3	963	11,57	0,67	2,00	0,07	0,05
		20,15	1,52	2,44	0,18	0,12
		24,60		2,04	0,17	0,11
		33,52		1,64	0,14	0,09
913	58,52	2,92		9,60	0,74	5,15
963	55,40		5,20	0,29	20,00	
1033	51,48		22,90	20,11	138,00	
1133	47,08		73,10	38,40	263,30	
5	1133	51,70	1,35	40,50	1,65	86,10
			2,42	32,10	1,70	99,15

			1,07	9,80	0,59	34,63
			0,25	5,60	0,30	17,62
6	843	62,04	2,92	6,99	3,33	0,06
	913	58,96		19,29	2,10	0,04
	963	56,76		11,20	0,67	0,01
	1033	53,24		18,90	1,07	0,02
	1133	45,32		30,01	1,76	0,03
7	1133	47,08	3,58	9,09	1,12	0,02
			2,88	30,06	1,92	0,03
			2,63	13,28	1,33	0,02

Використовуючи співвідношення (2.40).(2.42) і експериментальні дані, представлені в таблиці 2.9, розраховували параметри констант швидкостей газифікації для вуглецевих матеріалів, приведених в таблиці 2.8. Набутих значень енергії активації і передекспоненти представлені в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10 – Кінетичні параметри константи швидкостей газифікації

Матеріал	Одиниця вимірювання	ПВ	СВ	ТВ
Енергія активації $E$	кДж/кг	3656,0	6000,0	266,8
Передекспонента $k_0$	м <sup>2</sup> /кг·с	0,96	4484,9	0,00036

З таблиці 2.10 витікає, що максимальне значення енергії активації має стекловуглець, мінімальне значення – технічний вуглець. Наявність вказаної відмінності обумовлюється структурою досліджуваних матеріалів.

Стекловуглець має глобулярну структуру, що складається з стрічкоподібних утворень атомів вуглецю. Відкрита пористість стекловуглецю складає 1.3 %, загальна пористість – 12.15 %. Технічним вуглецем є

мікропорошок, частинки якого мають ефективний розмір від декількох атомів вуглецю до декількох сотень мікрометрів. На поверхні крупних частинок технічного вуглецю спостерігається тонкий шар піролітичного вуглецю [2.20, 2.21].

Піролітичний вуглець, отриманий осадженням на нагрітій поверхні в середовищі природного газу, має впорядковану кристалічну структуру, яка складається з атомних площин, що розташовуються паралельно поверхні підкладки осадження, при цьому атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників.

Практична відсутність пористості піролітичного вуглецю і частинок технічного вуглецю, високий ступінь впорядкованості їх структури забезпечують значення лінійної швидкості газифікації на два порядки нижче, ніж для стекловуглецю.

## **2.6 Моделювання процесу профілізації пористої структури ВКМ в проточному реакторі**

Основне завдання профілізації пористої структури полягає в створенні конусоподібної форми транспортних пір, стінки карбонізованої заготовки, що розширюється від центру товщини, до її поверхні.

Процес профілізації реалізується в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю.

Перенесення діоксиду вуглецю по довжині пори описується рівнянням:

$$\frac{d^2C}{dl^2} = \frac{2k}{D \cdot r} f(c) \quad (2.43)$$

де  $C$  – концентрація  $\text{CO}_2$ ;

$k$  – константа швидкості газифікації вуглецю;

$D$  – коефіцієнт дифузії  $\text{CO}_2$  в суміші газів;

$f(c)$  – концентраційна функція;

$l$  – координата по довжині пори.

Граничні умови для рівняння (2.43) записуються у вигляді:

$$C|_{l=0} = C_0; \quad (2.44)$$

$$\left. \frac{dC}{dl} \right|_{l=h} = 0, \quad (2.45)$$

де  $C_0$  – концентрація  $\text{CO}_2$  на поверхні ВВКМ;

$h$  – половина товщини стінки.

Вирішення рівняння (2.43) з умовами (2.44) і (2.45) задає розподіл концентрації  $\text{CO}_2$  по довжині пори:

$$C = \frac{C_0}{1 + e^{-2Kh}} (e^{-Kl} + e^{K(l-2h)}) \quad (2.46)$$

де

$$K = \sqrt{\frac{2k}{D \cdot r}}.$$

Рішення (2.46) застосовне для пор, що належать кожному локальному максимуму на кривій порограми (рис. 2.5).

Задаючи розподіл пор по радіусах в межах локального максимуму у вигляді параболи, середнє значення радіусу  $r_i^{\text{cp}}$  буде задано у вигляді:

$$r_i^{\text{cp}} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (2.47)$$

де  $q_i$  – частка пор в межах  $i$ -того локального максимуму;

$r_{1i}$ ,  $r_{2i}$  – мінімальний і максимальний розмір радіусів.

Параметри пористої структури карбонізованих композиційних матеріалів представлені в таблиці 2.11.



Таблиця 2.11 – Параметри пористої структури ВВКМ

Номер діапазону	Мінімальний радіус, мкм	Максимальний радіус, мкм	Середній радіус, мкм	Частка пор, %
1	0,001	0,030	0,0085	38
2	0,030	2,500	0,713	32
3	2,500	10,000	2,850	19
4	10,00	200,00	16,5	11

Диференціальне рівняння перенесення реакційних газів по довжині циліндрового реактора з урахуванням його розкладання на нагрітих поверхнях пористої структури [2.6]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[ \frac{1}{R[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i]} \right], \quad (2.48)$$

де  $\beta$  – константа швидкості дифузії;

$U$  – швидкість струму реакційного газу;

$R$  – радіус реактора;

$q_i$  – частка пористості поверхні композиту.

$$\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot k_i \cdot p_i \cdot \left[ \frac{\exp(-2k_i \cdot h) - \exp(2k_i \cdot h)}{2 + \exp(2k_i \cdot h) + \exp(-2k_i \cdot h)} \right]$$

Реакція газифікації записується у вигляді:



Для реакції (2.49) розподіл реакційних газів по довжині реактора з урахуванням ступеня розкладання  $CO_2$ , заданого  $\alpha$ , запишеться:

$$\begin{aligned} C_{CO_2} &= C_{CO_2}^{ex} (1 - \alpha) \\ C_{CO} &= C_{CO_2}^{ex} (1 + 2\alpha) \\ U &= U_{вх} (1 + \alpha) \end{aligned} \quad (2.50)$$

де  $C_{CO_2}^{ex}$  – концентрація  $CO_2$  на вході в реактор;

$U_{вх}$   $U$  – швидкість подачі газів на вхід і по довжині реактора.

Рівняння (2.48) з обліком (2.50) матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{3\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0, \\ \gamma = \frac{k \cdot \beta}{U_{\dot{a}o}} \cdot \left[ \frac{1}{R[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i]} \right]. \end{aligned} \quad (2.51)$$

З рішення (2.51) ступінь розкладання  $CO_2$  визначиться:

$$\alpha(x) = \sqrt{2\gamma \cdot x}. \quad (2.52)$$

Визначаючи швидкість газового потоку на виході з реактора, граничний ступінь розкладання діоксиду вуглецю буде заданий співвідношенням:

$$\alpha(L) = \frac{U_{ввх}}{U_{вх}}. \quad (2.53)$$

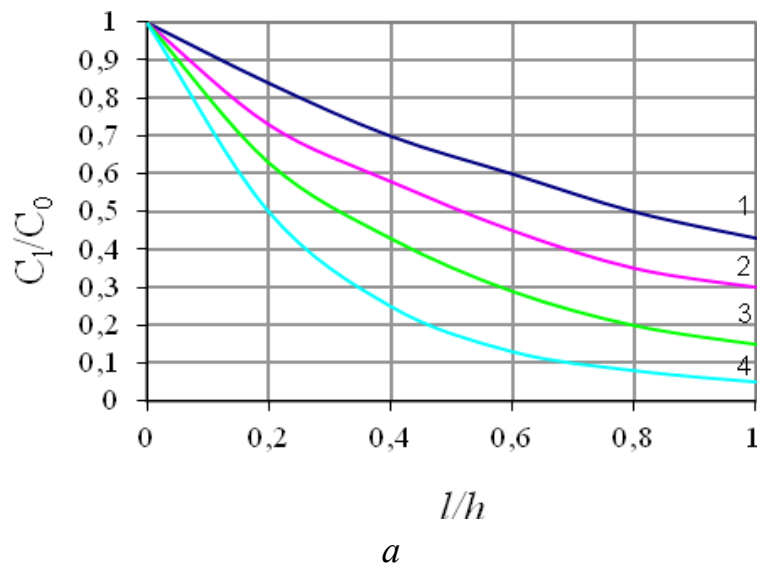
де  $L$  – довжина реакційної зони.

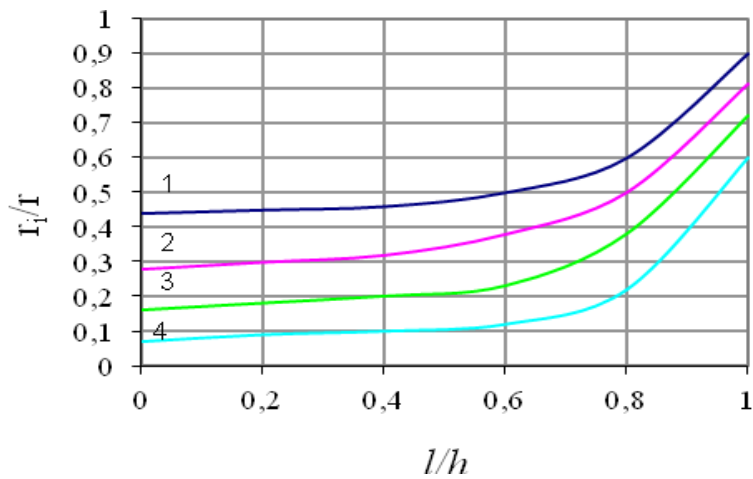
З рішення (2.52) з обліком (2.53) константа швидкості дифузії визначиться:

$$\beta = \frac{\alpha^2(L)U_{\text{ex}}R(k(1-q_{\text{п}}) - \pi \cdot q_{\text{п}} \sum \Omega_i)}{2kL - \alpha^2(L)U_{\text{ex}}R}. \quad (2.54)$$

Використання рішень (2.46), (2.52) і (2.53) припускає відомою константу швидкості газифікації різних форм вуглецю в середовищі діоксиду вуглецю. Проведено експериментальне визначення кінетичних параметрів газифікації стекловуглецю, пірографіту і технічного вуглецю, що є складеними компонентами матричного матеріалу. Для константи швидкості газифікації, заданої у формі Ареніуса, значення енергії активації і передекспоненти представлені в таблиці 2.8.

На рисунку 2.6, *a* представлений розподіл діоксиду вуглецю по довжині пор, а на рисунку 2.6, *б* – зміна відношення початкового радіусу пори до поточного значення по товщині стінки композиту для середніх значень радіусів по чотирьох локальних максимумах.





*б*

1 –  $r_1 = 16,5$  мкм; 2 –  $r_2 = 2,85$  мкм; 3 –  $r_3 = 0,713$  мкм; 4 –  $r_4 = 0,0085$  мкм.

*a* – розподіл діоксиду вуглецю по довжині пор, *б* – залежність зміни початкового радіусу пори до поточного значення по товщині стінки композиту

Рисунок 2.6 – Результати дослідження пористості

З аналізу кривих рисунку 2.6 витікає, що пори мають радіус, що збільшується, від середини товщини карбонізованих вуглецевих композитів до їх поверхні.

## **3 СИЛЦІЙОВАНІ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОЛОКОН ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ**

### **3.1 Армуючі волокна**

У карбонізованому волокні (температура обробки 1273 К) є розвинена система міжкристалічних хімічних зв'язків і велике число дрібних пор. З підвищенням температури обробки (вище 2173 К) відбувається розпад міжкристалічних хімічних зв'язків, внаслідок чого зменшується міцність волокна. Одночасно збільшуються розміри кристалітів і покращується орієнтація базисних площин уздовж осі волокна. Відбувається злиття дрібних пор, зменшення їх числа, збільшення розмірів пор. Перерозподіл пор супроводжується зменшенням внутрішньої поверхні волокна. Вміст аморфного вуглецю в карбонізованому волокні складає 30 %, а у волокні, яке піддалося обробці до 2273 К знижується до 5 %.

В якості початкових матеріалів використовувалися вуглецеві волокна: «ВМН-4», «УКН-5000» ГОСТ 28008 - 88, «Урал-24» ГОСТ 28005 - 88. Основні властивості вуглецевих волокон наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1- Властивості вуглецевих волокон

Марка	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , ГПа	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>
Урал-24	1500	90	1,71
УКН-5000	3300	230	1,72
ВМН-4	2800	240	1,75

### **3.2 Імпрегнат на основі ЕС – 40**

Технічний ЕС - 40 є рідиною, забарвленою в жовтий або світло-коричневий колір із запахом ефіру. По складу технічний ЕС - 40 представляє

суміш речовин різної міри конденсації. Можна вважати, що він є сумішшю ефірів поликремниевых кислот.

Зв'язуючий розчин (імпрегнат) отримують в результаті гідролізу ЕС - 40 у присутності води і розчинника (спирт, ацетон та ін.). Залежно від кількості води і розчинника, узятих для гідролізу, отримують різні по складу і властивостям зв'язуючий розчин.

Продуктами гідролізу є полімерні кремнієві кислоти, які вступають в реакцію, відщепляють воду і, полімеризуючись, утворюють цементуючий різновид окислу кремнію.

Липкий колоїдний розчин гідролізованого ЕС - 40 при висиханні перетворюється на твердий скловидний матеріал, нерозчинний у воді, хімічно інертний і витримуючий дію високих температур. Продукт гідролізу є органічним колоїдним розчином кремнієвої кислоти.

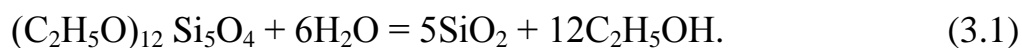
ЕС – 40 і вода не взаємодіють один з одним при змішенні. Ці рідини розшаровуються, і реакція гідролізу може йти тільки на поверхні розділу двох рідин. Вона йде у край повільно, з утворенням швидко застудневаючого розчину. Але ЕС - 40 і вода добре розчиняються в спирті, ацетоні і деяких інших розчинниках. Тому гідроліз ведуть в заздалегідь приготованому водно-спиртовому або водно-ацетоновому розчині. В цьому випадку реакція гідролізу йде в усьому об'ємі суміші.

Для прискорення реакції гідролізу застосовують каталізатор - соляну кислоту.

Таким чином, розчин (імпрегнат) готується з ЕС - 40, води, ацетону і соляної кислоти. В якості розчинника краще використовувати ацетон, оскільки він в чотири рази швидше випаровується, ніж спирт.

Для приготування імпрегнату використовували ЕС – 40 з вмістом 40,0 % SiO<sub>2</sub>, який є ефіром пентакремнієвої кислоти (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>12</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>4</sub>.

Кількість води, необхідну для гідролізу, розраховуємо згідно з рівнянням:



Розрахунок складу суміші для гідролізу X г ТС – 40.

Молекулярна маса  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12} \text{Si}_5\text{O}_4 = 744$ ; молекулярна маса води  $(6\text{H}_2\text{O}) = 108$ .

Необхідну кількість води (Н) для гідролізу визначаємо з пропорції:

$$\begin{aligned} 744:108 &= 30:\text{H}, \\ \text{H} &= 0,145 \cdot \text{X г}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Необхідна кількість імпрегната В для отримання розчину зі вмістом  $\text{SiO}_2 = 25,2 \%$ :

$$B = X \frac{C}{D} = X \frac{40,3}{25,2} = 1,599 \cdot X \text{ г}, \quad (3.3)$$

де X – маса ЕС – 40, г;

C – концентрація  $\text{SiO}_2$  в ЕС – 40, %;

D – концентрація (вміст)  $\text{SiO}_2$  у розчині, %.

Маса розчину В також дорівнює сумі мас складових : ЕС - 40 (X), води (Н), розчинника (R), кислоти (K):

$$B = X + \text{H} + \text{R} + \text{K}. \quad (3.4)$$

Необхідну кількість соляної кислоти визначаємо по формулі:

$$K = \frac{B \cdot (\ell - n)}{m} = \frac{1,599 \cdot X \cdot (0,3 - 0,2)}{35,38} = 0,0045 \cdot X \text{ г}, \quad (3.5)$$

де  $\ell$  - необхідна концентрація  $\text{HCl}$  в розчині  $\ell = 0,3$ ;

$n$  – концентрація  $\text{HCl}$  в ЕС – 40  $n = 0,2$ ;

$m$  – концентрація  $\text{HCl}$  у соляній кислоті при питомій вазі

$\gamma = 1,18$ ;  $m = 35,38 \%$ .

Масу ацетону визначаємо з рівності:

$$R = B - X - H - K = 1,599 \cdot X - X - 0,145 \cdot X - 0,0045 \cdot X = 0,4495 \cdot X \text{ г.} \quad (3.6)$$

Реакція гідролізу ЕС - 40 супроводжується підвищенням температури розчину. Швидкість наростання температури і максимальна температура розчину тим вище, чим більше вміст  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в розчині і чим активніше він перемішується.

Температура не повинна підніматися вище 323 К, але і не має бути нижче 313...315 К. Якщо температура нижче 313 К, то розчин виходить каламутним, і при охолодженні на дно посудини випадає осад. Каламутні розчини нестійкі, дають знижену міцність покриття, і при сушці захисне покриття тріскається.

### 3.3 Зв'язуюче

Новолачна фенолоформальдегідна смола СФ – 010 ГОСТ 18634 – 80 є олігомером лінійної будови, що отримується в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду при співвідношенні фенол:формальдегід = 1:0,78...0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Основні властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли СФ – 010

Щільність, $\text{кг/м}^3$	1220...1270
Температура каплепадіння, К	368...378
Вміст вільного фенолу, %	не более 9



У звичайних новолаках міститься:

- орто -, пара – метиленових зв'язків: 50...60 %;
- пара -, пара – метиленових зв'язків: 25...30 %.

### 3.4 Кремній

Для силіціювання ВВКМ використовували технічний кремній марок КР00 ГОСТ 2169 – 69 и ТУ 48 – 5 – 220 – 81. Хімічний склад кремнію представлений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Хімічний склад кремнію

Марка кремнію	Хімічний склад, % (по масі)			
	Si	Fe	Al	Ca
КР00	99,0	0,4	0,4	0,4
КР0	98,8	0,5	0,4	0,4
КР1	98,0	0,7	0,7	0,6
КР2	97,0	1,0	1,2	0,8

Основні властивості кремнію високої чистоти представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4- Властивості кремнію

Щільність, кг/м <sup>3</sup>	2330
Температура плавлення, К	1693
Температура кипіння, К	2903
Поверхнєве натягнення при Тпл, Н·см <sup>-1</sup>	7,20...7,36
Кінематична в'язкість при Тпл, см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	0,0035...0,0106
Межа міцності, МПа:	
-на стиск	480...548
-на вигин	120...130
-на розрив	176
Твердість по Бринеллю, ГПа	2,4
Модуль пружності	108,9

### 3.5 Розробка технології нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна

При силіціюванні ВВКМ на основі вуглецевих волокон відбувається взаємодія рідкого кремнію і вуглецевих волокон з повним знищенням волоконної структури. Як наслідок, значно знижуються характеристики міцності і пружності, а також ударна в'язкість силіційованих композитів.

Для виключення процесу розчинення вуглецевих волокон в рідкому кремнії потрібно створення на поверхні волокон буферних захисних покриттів. В умовах просочення і утворення карбїду кремнію захисні буферні шари на армуючих волокнах не повинні взаємодіяти з вуглецем і рідким кремнієм. При температурах процесу силіціювання буферні шари не повинні розтріскуватися і руйнуватися.

Для захисту вуглецевих волокон від взаємодії з рідким кремнієм на волокна наносять захисне покриття (імпрегнат).

Розрахункова кількість компонентів для приготування 1000 г імпрегната наведена в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Витрата компонентів на 1000 г імпрегнату

Компонент	Позначення	Кількість, г
ЕС – 40	X	625
Вода	H	91
Соляна кислота	K	3
Ацетон	R	281
Імпрегнат	B	1000

В якості початкових матеріалів використовувалися вуглецеві волокна «ВМН-4».

Перед нанесенням захисного покриття з вуглецевих волокон видаляють технологічні замаслювачі. Для цього волокна прожарюють при 723 К

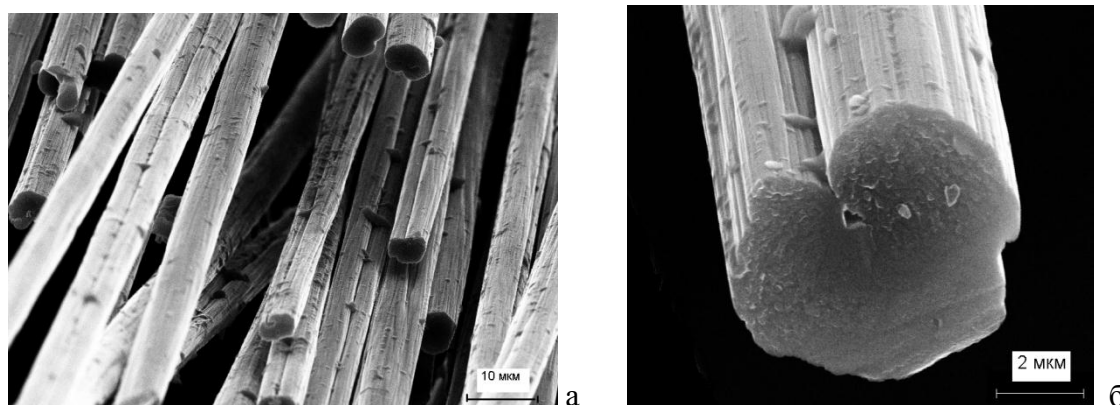
впродовж 6...8 хвилин (таблиця 3.6). Потім на волокна наносять захисне покриття із застосуванням контактного ролика.

В процесі просочення імпрегнат дифундує в пористу структуру волокон і осідає на їх поверхні. Параметри просочених волокон представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6- Характеристики вуглецевих волокон із захисним покриттям

Вид волокна	Маса волокна до прожарення, $\times 10^{-3}$ кг	Маса волокна після прожаренн я, $\times 10^{-3}$ кг	Маса імпрегната в об'ємі волокна, $\times 10^{-9}$ кг/пм	Маса покриття на поверхні волокна, $\times 10^{-9}$ кг/пм	Товщина покриття на волокні, мкм
ВМН-4	$2,6534 \pm 0,02$	$2,6470 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,003$	$8,19 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,005$

Товщина покриття на вуглецевих волокнах складає 0,2 – 0,5 мкм.



а - в джгуті ( $\times 800$ ), б – елементарного волокна ( $\times 6500$ )

Рисунок 3.1 - Структура поверхні вуглецевих волокон

### 3.6 Окислювальна стійкість волокон із захисним покриттям

Перевірку ефективності нанесеного покриття здійснювали методом окислення у присутності кисню. Стійкість покриття оцінювали за величиною відносної втрати маси зразків.

Метод заснований на визначенні відносної втрати маси зразків.

Для цього відбирають навішування вуглецевого волокна, поміщають їх в сушарну шафу і прожарюють при температурі 393...423 К до постійної маси. Визначають масу навішування з точністю до 0,0001 г.

Зразок поміщають в піч, розігріту до 473 К у присутності кисню. Через кожен годину зразок зважують. Повторюють окислення при температурах 673 К та 973 К.

Відносну втрату маси зразка визначають по формулі:

$$m_{\text{отн}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (3.7)$$

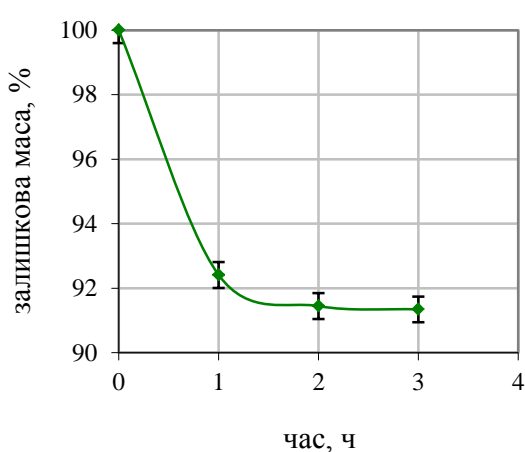
де  $m_1$  – маса волокна до прожарення, г;

$m_2$  – маса волокна після прожарення, г.

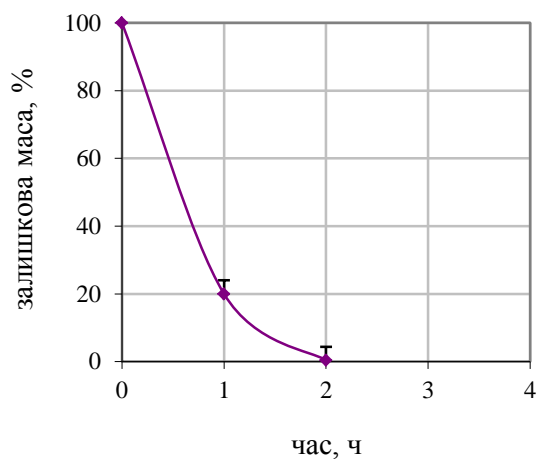
Основні результати проведених досліджень приведені в таблиці 3.7 і на рис. 3.2.

Таблиця 3.7- Окислювальна стійкість вуглецевих волокон із захисним покриттям на основі ЕС-40

№ п/п	Вид волокна	Маса волокна до просоче ння, $\times 10^{-3}$ кг	Маса волокна після просоченн я, $\times 10^{-3}$ кг	Відносна втрата маси зразка, %				
				t=473 К	t=673 К		t=973 К	
				$\tau=1$ ч	$\tau=1$ ч	$\tau=2$ ч	$\tau=3$ ч	$\tau=1$ ч
3	ВМН-4	2,6470	4,6234	0,13	7,59	8,45	8,66	59,63
4	Без покриття	3,5478	3,5478	0,20	71,22	92,87	100	-



а



б

а – VMH – 4; б – без покриття

Рисунок 3.2 - Окислювальна стійкість вуглецевих волокон при 673 К

Результати проведених експериментів показують, що зразки, на яких було захисне покриття, стійкіші, ніж матеріали без покриття. З підвищенням температури процесу окислення ефективність захисного покриття зростає з 36 до 50 %. Збільшення тривалості процесу для компонентів з покриттями обумовлює меншу швидкість втрати маси по відношенню до компонент без покриття.

### 3.7 Технологія отримання препрега на основі вуглецевих волокон

Поєднання волокнистого наповнювача з зв'язуючим багато в чому визначає властивості вуглепластика. Залежно від міри заповнення міжволокнистого об'єму зв'язуючим, залежить якість отриманого композиту, і передусім, його експлуатаційні характеристики. Якість процесу просочення багато в чому визначає можливості заданої схеми армування матеріалу.

Приготування препрега на основі вуглецевих волокон включає наступні операції:

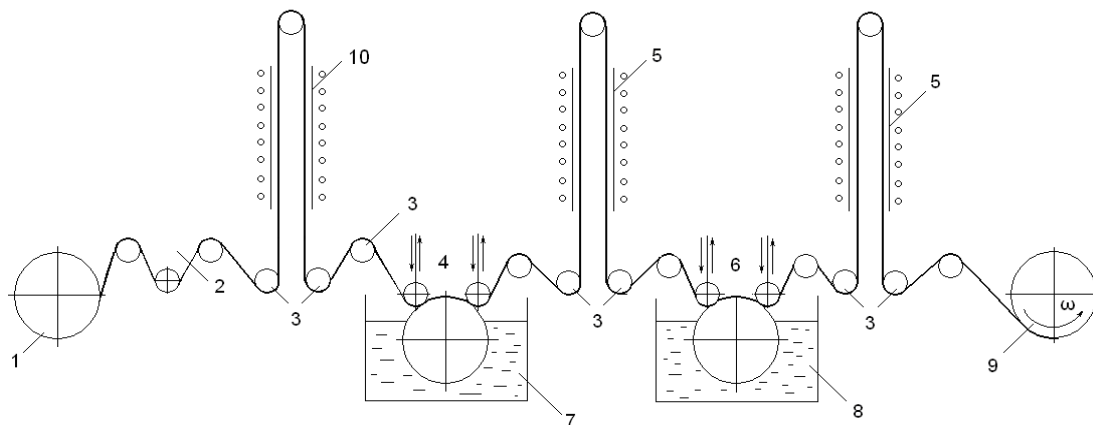
- прожарення;
- просочення у ванні з імпрегнатом;
- сушка;

- просочення у ванні зв'язуючим (СФ-010 + ГМТА + С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН);
- сушка просочених волокон;

Перший етап - просочення волокон імпрегнатом. На цьому етапі перед нанесенням захисного покриття вуглецеві волокна прожарюють при температурі 723 К. Потім на вуглецеві волокна наноситься захисне покриття. Використовувався імпрегнат на основі ЕТ-40 з в'язкістю 20...40 с (визначали віскозиметром ВЗ - 246). Нанос імпрегнату після просочення 20...30 мас. %. Після сушки нанос імпрегнату зменшується до 3...6 мас. %. Сушку робили при температурі 420...470 К у об'ємі сушарної камери.

Другий етап - просочення вуглецевих волокон зв'язуючим. Використовувалося зв'язуюче з в'язкістю 70...100 с по ВЗ – 246. Нанос зв'язуючого після просочення 60...70 мас. %. Після сушки нанос зв'язуючого зменшується до 45...55 мас. %. Сушку препрегу робили при температурі 348...358 К у об'ємі сушарної камери.

Технологічна схема установки для отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям представлена на рис. 3.3.



- 1 – бобіна з вуглецевим волокном або тканиною; 2 – натягач; 3 – направляючі ролики; 4, 6 – просочувальний пристрій з контактними роликами; 5 – шахта для сушки з електронагрівом; 7 – імпрегнат; 8 – зв'язуюче (СФ-010+ГМТА + С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН); 9 – приймальна бобіна, що тягне;  
10 – камера для прожарення волокон

Рисунок 3.3 - Технологічна схема отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям

У технологічній схемі пропонується реалізувати процес просочення із застосуванням контактного ролика. При такому способі просочення величина нанесу не залежить від швидкості протягання армуючого наповнювача. Крім того проникнення просочуючих розчинів в об'ємі армуючого наповнювача відбувається в напрямі, перпендикулярному волокнам. При цьому створюються сприятливі умови для видалення повітряних включень з міжволоконного простору. За рахунок цих чинників якість просочення значно зростає.

Зміна нанесу просочуючих рідин (імпрегната і зв'язуючого) на армуючий наповнювач регулюється кутом охоплення просочуючого ролика, який змінюється опусканням або підйомом фіксувальних роликів.

Кількісні показники готового препрега після сушки:

- вміст імпрегнату 3...6 мас. %;
- вміст зв'язуючого 45...55 мас. %;
- вміст летючих 1...3 мас. %;
- міра отвердження  $\alpha = 8$  %.

При дослідженні процесів просочення наповнювача на основі вуглецевих волокон контактними роликами встановлено, що механізм капілярного змочування в змозі забезпечити якість просочення.

Термін зберігання препрега на основі вуглецевих волокон не більший 60 діб при 283 К і відносній вологості до 70 %.

### **3.8 Формування заготівель**

Основними параметрами процесу пресування є температура, час витримки і тиск. Ці параметри повинні змінюватися в часі так, щоб забезпечити конструктивні, технічні вимоги і економічну доцільність. Для формування використовувався прес П – 250.

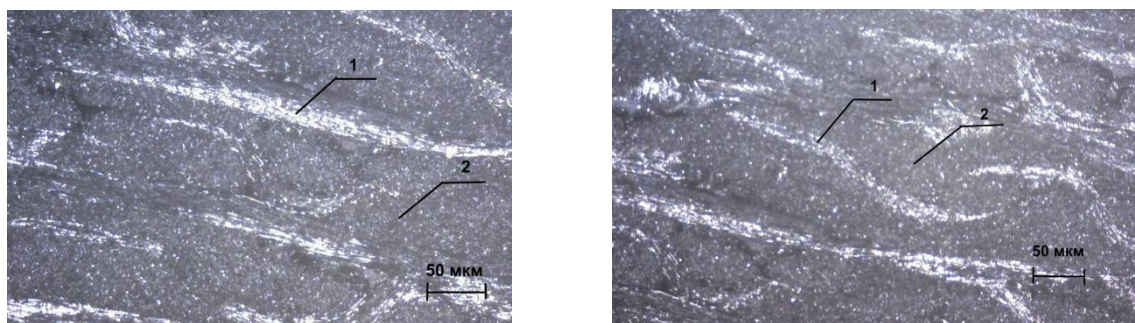
Процес формування починається після зборки прес-форми в яку поміщають препрег.

Початковий етап нагріву 288...338 К відбувається при тиску, не більше 25...30 МПа. Робиться часткове зняття тиску і подальше підвищення тиску.

При 338...343 К робиться витримка не менше 0,5 години. Після цього тиск поступово підвищувався до значення 80...90 МПа і робилася витримка не менше трьох годин.

Повне затвердіння робиться при нагріві до 433 К з подальшою витримкою. Плавне охолодження до 313...318 К з подальшою витримкою виробу і подальшим охолодженням до 288 К завершує процес формування.

Охолодження до 313...318 К зі швидкістю не більше 10 град/ годину забезпечує збереження форми і заданих вимог по зміні форми, а також виключають виникнення розшарувань.



1 – вуглецеве волокно, 2 – полімерна матриця ( $\times 120$ )

Рисунок 3.4 - Структура вуглепластика на основі волокон «ВМН-4» і отверженого зв'язуючого СФ – 010

Параметри процесу пресування вуглепластика і режими затвердіння забезпечують безпористу полімерну матрицю і достатню адгезію на межі волокно - матриця.

### 3.9. Процес карбонізації

Під процесом карбонізації полімерів мають на увазі перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок, що відбувається при дії



температури. В процесі карбонізації розриваються відносно неміцні зв'язки органічної молекули, відщепляються групи атомів, які виділяються у вигляді летючих продуктів. Одночасно виникають нові, міцніші вуглець - вуглецеві зв'язки. Таким чином, для карбонізації характерні безперервне видалення неуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомполімерів виникає ряд проблем, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготовки і можливостями устаткування для карбонізації. Важливе значення мають економічні показники процесу карбонізації.

Головним питанням технології карбонізації є: температурний режим нагріву, вибір захисного середовища, стабілізація форми виробів і вимоги екологічної безпеки.

Використання електричних печей реторт дозволяє вирішувати більшість вказаних питань і нині є оптимальним рішенням, використовуваним у вітчизняній і міжнародній практиці.

Для завершення процесу утворення вуглецевої матриці досить температури 1073...1173 К.

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального (чи повної відсутності) окислення поверхні матеріалу і забезпеченням необхідних умов тепловіддачі усього завантаження печі. Для цих цілей використовували азот і вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями.

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів приведені в таблиці 3.8, захисне середовище азот + коксова засипка.

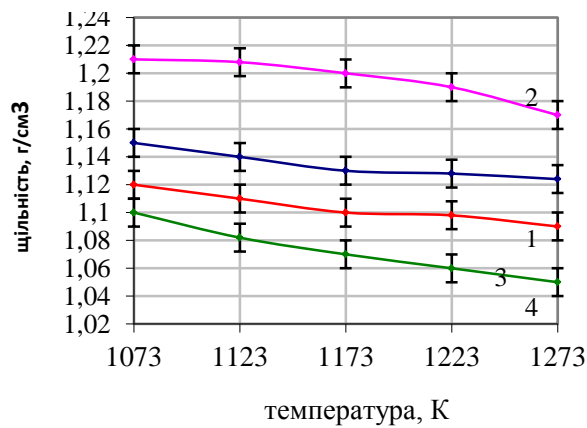
Таблиця 3.8- Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

Стадії карбонізації	Температура, К	Швидкість нагріву (охолодження), К/хв
I	293...393	20...30
	393...523	15...18
II	423...723	8...10
	723...873	5...8
III	873...1123	8...12
	1123...1223	8...10
IV	1223...343	7...9

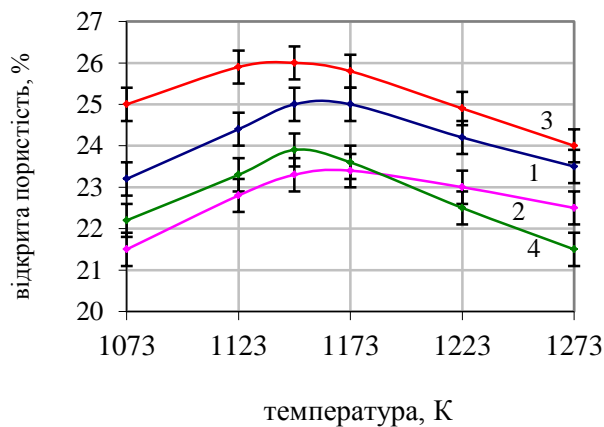
Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомполімеру: завершення затвердіння зв'язуючого (СФ – 010 ГОСТ 18694 – 80, отверджувач - гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 – 83Е); стабільність вмісту функціональних груп в ланках макромолекул; високу монолітність і міцність. Перераховані чинники сильно впливають на вихід коксу, стабільність форми і розмірів матеріалу виробів після завершення карбонізації. Друга стадія карбонізації починається при температурі 573...623 К і характеризується інтенсивним виділенням  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного росту їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення долі вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34 % в полімері до 74 % в частково карбонізованій матриці. Третя стадія карбонізації розпочинається з температури 873 К і закінчується при 1123 К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за усім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси, що обумовлюють зміну їх щільності і пористості. Міра зміни цих характеристик залежить від зовнішнього середовища і швидкості підйому температури.

Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах представлена на рис. 3.5.



а)



б)

1 - азот,  $V = 12$  К/хв; 2 - азот,  $V = 20$  К/хв; 3 - коксова засипка,  $V = 12$  К/хв; 4 - коксова засипка,  $V = 20$  К/хв

Рисунок 3.5- Залежність щільності (а) і відкритої пористості (б) від температури карбонізації в різних середовищах

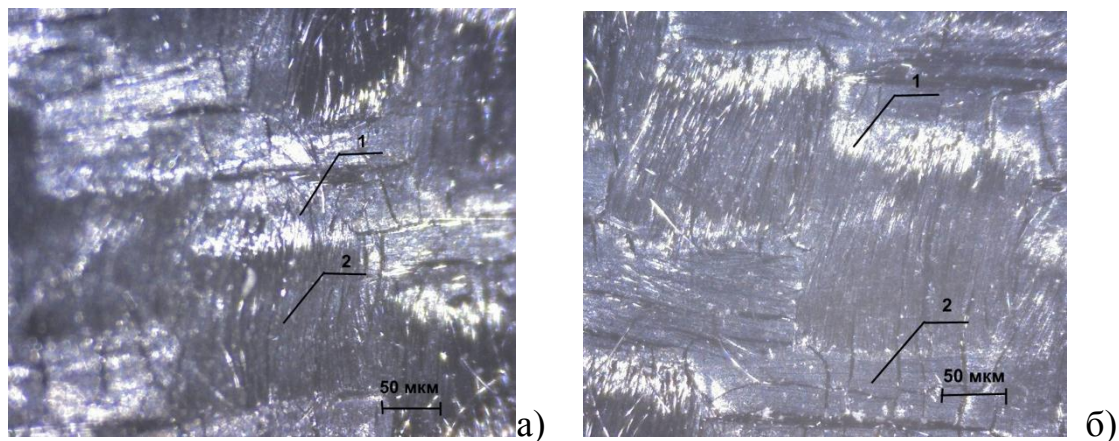
Карбонізація в газовому захисному середовищі - азоті (криві 1 та 2 рис. 3.5) дозволяє отримати щільність  $1,22$  г/см<sup>3</sup> при швидкості нагріву  $12$  К/хв та  $1,17$  г/см<sup>3</sup> при швидкості нагріву  $20$  К/хв. У цих умовах загальна пористість складає  $22,5$  % та  $23,5$  %.

Карбонізація в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 3.5) забезпечує отримання щільності при швидкості нагріву  $12$  К/хв –  $1,09$  г/см<sup>3</sup> та при

швидкості 20 К/хв – 1,05 г/см<sup>3</sup>. Пористість в цих умовах складає 24 % та 24,5 % відповідно.

Четверта стадія - охолодження. Головне завдання цієї стадії - забезпечити збереження форми виробу при термохімічній усадці в результаті перетворення полімерної матриці на вуглецеву.

Структура карбонізованого вуглепластика представлена на рисунку 3.6.



1 - вуглецеве волокно, 2 - коксовий залишок полімерної матриці ( $\times 120$ )

Рисунок 3.6- Структура карбонізованого вуглепластика в засипці (а) і в азоті (б)

Коксовий залишок полімерної матриці, карбонізованої у вуглецевій засипці має явно виражену пористу структуру з наявністю мікротріщин (рис. 3.6 а). Вуглепластик карбонізований в азоті має щільнішу структуру коксового залишку без наявності мікротріщин (рис. 3.6 б).

### **3.10 Розрахунок кінетики процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію**

Силиціювання є складний процес, що складається з двох простіших стадій - просочення рідким і пароподібним кремнієм всього об'єму графіту і карбідоутворення. Обидві стадії протікають одночасно і безпосередньо зв'язані між собою, проте чинники, що визначають їх швидкість, різні. Швидкість

просочення залежить від в'язкості розплаву, поверхневого натягіння рідкого кремнію, краєвих кутів змочування систем C-Si та SiC-Si, пружності пари кремнію, характеристики пористої структури, способу подачі кремнію і тому подібне.

Складність даного процесу обумовлена тим, що всі перераховані вище величини є функціями температури і часу. Крім того, в процесі силиціювання рідкий кремній, із-за розчинення в ньому вуглецю, не має строго постійного складу, який безперервно змінюється залежно від часу контакту з графітом.

Розчинність вуглецю в кремнії при температурі, відповідній його точці плавлення, дуже низка, але прогресивно збільшується з її підвищенням. Швидкість розчинення вуглецю в рідкому кремнії залежить також від природи вуглеграфітового матеріалу яка визначається досконалістю кристалічної структури або її відсутністю.

На кінетику процесу просочення пористих тіл розплавами в умовах його мимовільного протікання істотний вплив робить змочування, оскільки проникнення рідкої фази в капіляри малих розмірів здійснюється під дією капілярного тиску. Проте, наявність пор на поверхні твердого тіла може робити вплив на визначення величини кута змочування  $\theta$  і в зв'язку з цим величину капілярного тиску розраховують з урахуванням значень даного кута. В процесі розтікання рідкого металу по поверхні твердого тіла частина рідкої фази проникає в пори, як наслідок об'єм рідкої фази, що знаходиться на поверхні тіла, зменшується. Останнє є однією з причин фізико-хімічного гістерезису змочування. При просоченні пористих каркасів з капілярами різної форми і діаметру умови проникнення рідкої фази в пори залежатимуть від зміни діаметру по довжині капіляра, глибини і форми поверхні капіляра і ін.

Для кожного виду компонентів ВВКМ є певні відмінності в змочуваності рідким кремнієм. Для піролітичного вуглецю і скловуглецю залежності краєвого кута змочування при температурі 1738 К представлені в роботі [3.1], табл. 3.9.

Таблиця 3.9 - Залежність величини кривого кута змочування  $\theta$  рідким кремнієм від часу  $\tau$  для пірографіту (ПГ), скловуглецю (СВ) і вуглецевих волокон (ВВ)

$\tau, c$	7	9	10	20	50	60	70	80	90	100	150
ПГ	31,1	24,9	23,1	21,3	19,7	19,5	19,4	19,4	19,3	19,3	19,1
СВ	-	-	-	-	35,5	27,5	21,3	19,5	17,0	16,0	16,0
ВВ	-	-	-	34,5	31,4	27,1	24,0	20,0	19,0	17,5	17,0

При проникненні розплаву в пористу структуру ВВКМ відбувається дифузія атомів кремнію в об'єм матеріалу. При температурах, достатніх для хімічної взаємодії вуглецю і кремнію, утворюються карбіди, що приводять до зміни коефіцієнтів дифузії.

Коефіцієнти дифузії залежать від структури компонентів ВВКМ: вуглецевих волокон, скловуглецю і піролітичного вуглецю.

### 3.11 Розрахунок режиму просочення ВВКМ

Просочення є заповнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

На порограммі карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділено чотири локальні максимуми, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом пор. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом:

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (3.8)$$

де  $r_i$  - радіус пор в межах  $i$ -того локального максимуму;  
 $a_i$  - параметр розподілу.

На функцію (3.13) накладається умова нормування, яка задає частку пор в межах локального максимуму, з урахуванням якого параметр розподілу має вигляд:

$$q_i = \frac{3q}{r_i^3 - r_i^3} \quad (3.9)$$

де  $q_i$  - частка пор в межах  $i$ -того локального максимуму.

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як:

$$r_i = \frac{3q_i}{r_i^3 - r_i^3} \quad (3.10)$$

Площа бічної поверхні пори  $S_i$  в межах локального максимуму до глибини  $\ell$  обчислюють за формулою:

$$S_i = \pi \cdot r_i^2 \cdot \ell \quad (3.11)$$

Об'єм пор  $V_i$  до глибини  $\ell$  обчислюють з використанням співвідношення:

$$V_i = \pi \cdot r_i^3 \cdot \ell \quad (3.12)$$

Кількість пор  $R_i$  в межах одного локального максимуму визначиться як:

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi q}{V_i} \quad (3.13)$$

де  $V$ ,  $\Pi$  – об'єм і пористість зразка вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться на поверхні розплаву. В цьому випадку диференціальне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом  $r_i^{cp}$  в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд:

$$\frac{d\ell_i}{dt} + \varphi \frac{d\ell_i}{dt} \frac{F}{\ell_i} = \epsilon_i \quad (3.14)$$

де  $\ell_i$  – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в  $i$ -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad (3.15)$$

$$\varphi = g \frac{P_{ост}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad (3.16)$$

$$F = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_i \cdot \rho}; \quad (3.17)$$

$\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  - щільність, в'язкість і поверхневе натягіння розплаву кремнію відповідно;

$P_{ост}$  - залишковий тиск вакуумування;

$\ell_0$  - довжина пори;

$g$  - прискорення вільного падіння;

$\theta$  – краєвий кут змочування;

$\tau$  - час просочення.

Рівняння (3.14) отримане із застосуванням другого закону Ньютона, яке враховує рушійні сили проникнення розплаву по довжині пори вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, сили опору руху розплаву і маси розплаву, яка знаходиться в порі.



Головною рушійною силою є капілярний тиск, який розраховують по класичних формулах.

Величина залишкового тиску під час вакуумування вуглець-вуглецевого композиційного матеріала, який просочують, утворюється протитиск, який знижує рівень капілярного тиску.

Маса розплаву, який знаходиться в пористій структурі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу дорівнює гравітаційній силі, яка по напрямку співпадає з напрямком сили протитиску.

Значний вплив на рух розплаву в порах вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу чинить в'язкий опір. Сила в'язкого опору визначається з умов параболічної форми зміни швидкості руху розплаву по радіусу пори. З таких умов сила в'язкого опору  $F_{вс}$  визначається по формулі:

$$F_{ан} = \frac{2\mu d}{r^2 \rho dt} \quad (3.18)$$

де  $\mu$  – динамічна в'язкість розплаву.

Рівняння (3.14) є неоднорідним нелінійним рівнянням другого порядку. Початкові умови для даного рівняння можна представити як:

$$\ell|_{\tau=0} = 0; \quad (3.19)$$

$$\frac{d\ell}{d\tau}|_{\tau=0} = 0. \quad (3.20)$$

Вирішення диференціального рівняння (3.14) можна записати як:



$$\quad (3.21)$$

Співвідношення (3.21) дозволяє визначити глибину проникнення рідкого кремнію по порі з радіусом  $r_i$  за час  $\tau$  [3.2].

Масу розплаву кремнію в пористому тілі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу визначають з урахуванням рівняння (3.21) по формулі:

$$M = \frac{4}{3} \pi r_i^3 N \rho_{Si} \quad (3.22)$$

де  $N$  – кількість локальних діапазонів на порогамі ( $N=4$ );

$V_{диф}$  – швидкість дифузії рідкого кремнію в стінку пори.

Маса вуглецю в розплаві кремнію, який знаходиться в порах вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу, можна визначити по формулі:

$$M_C = \frac{4}{3} \pi r_i^3 N V_{раст} \rho_C \quad (3.23)$$

де  $V_{раст}$  – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в рідкому кремнії.

Рідкий кремній реагує з розчиненим вуглецем, а вуглець взаємодіє з рідким кремнієм, який поступив через стінки пор вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу з утворенням карбїду по рівнянню:



З урахуванням процесу (3.24) маса вільного кремнію в пористому просторі вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу можна обчислити за формулою:

$$M_{Si} = \frac{4}{3} \pi r_i^3 N \rho_{Si} \left( 1 - \frac{M_C}{M_{Si} + M_C} \right) \quad (3.25)$$

де  $M_{Si}$ ,  $M_C$  – молекулярна маса кремнію і вуглецю відповідно.

Кількість карбіду кремнію, що утворився, у всьому об'ємі вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу визначають як:

$$G_{SiC} = \frac{V_{SiC}}{V_{SiC} + V_{Si}} \cdot G_{SiC} \quad (3.26)$$

Масу вільного вуглецю в об'ємі вуглець - вуглецевого композиційно матеріалу можна розрахувати використовуючи співвідношення:

$$G_{SiC} = \frac{V_{SiC}}{V_{SiC} + V_{Si}} \cdot G_{SiC} \quad (3.27)$$

де  $\rho_c$  – пікнометрична щільність вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу.

Просочення ВВКМ на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям рідким кремнієм проводять при температурі плавлення кремнію з перегрівом до 353 К. При цих температурах швидкість утворення карбіду кремнію незначна .

Пориста структура характеризується програмою. Розподіл пор має чотири максимуми. Кожен максимум на кривій показує, що переважають пори певного розміру.

Вибираємо радіус пор що найбільш характеризує кожен діапазон. Для першого діапазону з радіусом пор від 0,01 до 0,1 мкм найбільш характерним є пори з радіусом 0,05 мкм; для другого діапазону з радіусом пор від 0,1 до 2,5 мкм - з радіусом 1,3 мкм; для третього діапазону з радіусом пор від 2,5 до 25 мкм - 14,0 мкм; для четвертого діапазону з радіусом пор від 25 до 200 мкм – 110,0 мкм.

Основні параметри рідкого кремнію при температурі плавлення:

- кінематична в'язкість  $\nu_0 = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ;
- щільність  $\rho = 2,53 \text{ г/см}^3$  ;
- коефіцієнт швидкості науглецювання  $N = 41,8$ .

Глибину просочення ВВКМ рідким кремнієм визначають по формулі (3.23). Результати розрахунку приведено на рис. 3.7.

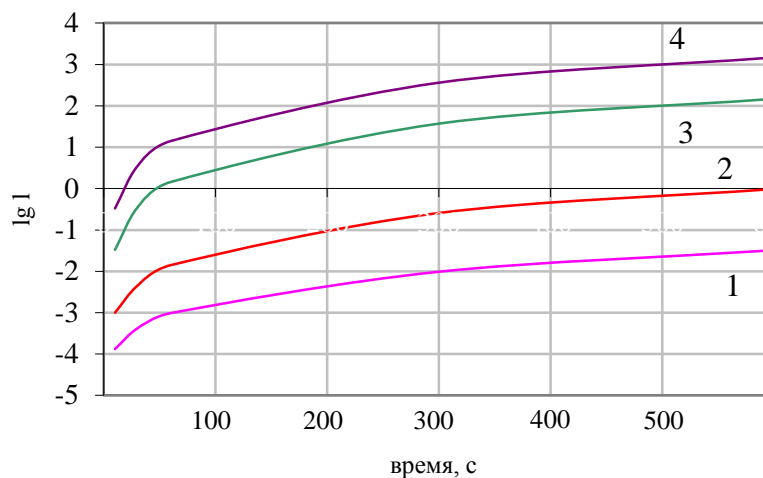


Рисунок 3.7 - Залежність глибини просочення ВВКМ рідким кремнієм від часу (1— середній радіус пори  $r_1 = (0,01 \cdot 10^{-6} \dots 0,1 \cdot 10^{-6})/2$ , м; 2—  $r_2 = (0,1 \cdot 10^{-6} \dots 2,5 \cdot 10^{-6})/2$ , м; 3—  $r_3 = (2,5 \cdot 10^{-6} \dots 25 \cdot 10^{-6})/2$ , м; 4—  $r_4 = (25 \cdot 10^{-6} \dots 200 \cdot 10^{-6})/2$ , м).

З графіка (рис.3.7) видно, що глибина просочення ВВКМ рідким кремнієм залежить від часу і ефективного радіусу пор. Чим менше ефективний радіус пори, тим більша сила капілярного тиску, але сила опору тертю зростає, а отже швидкість просочення зменшується.

Графік (рис.3.7) дозволяє визначити час просочення ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям залежно від глибини просочення (товщина зразка) і ефективного радіусу пор.

### 3.12 Процес карбідоутворення

#### 3.12.1. Кінетика процесу карбідоутворення

Особливе значення має процес карбідоутворення по окремих компонентах ВВКМ. Кінетичне рівняння, записане для взаємодії дифузійних атомів кремнію в об'єм атомів вуглецю і дифузійних атомів вуглецю в об'єм розплаву кремнію, можна представити у вигляді [3.1]:

$$\frac{d[\text{SiC}]}{dt} = k_1 [\text{C}] \quad (3.28)$$

$$\frac{d[\text{SiC}]}{dt} = \sum_{i=1}^N k_2^i [\text{Si}]^{n_2^i} \quad (3.29)$$

де  $[\text{SiC}]$  - концентрація карбіду кремнію, що утворився;  
 $[\text{Si}]$ ,  $[\text{C}]$  - концентрація дифузійних атомів кремнію і вуглецю відповідно;  
 $k_1$ ,  $n_1$  - константа швидкості і порядок реакцій утворення карбіду кремнію дифузійними атомами вуглецю в об'ємі розплаву кремнію відповідно,  
 $k_2^i, n_2^i$  - константи швидкостей і порядок реакцій утворення карбіду кремнію дифузійними атомами кремнію в  $i$ -тий тип поліморфних модифікацій вуглецю,  
 $N$  – кількість поліморфних модифікацій вуглецю.

### 3.12.2 Розрахунок режиму карбідоутворення

Кінетичне рівняння процесу карбідоутворення:

$$\frac{d[\text{SiC}]}{dt} = k [\text{C}]^m \quad (3.30)$$

де  $[\text{SiC}]$  – концентрація карбіду кремнію, що утворився;  
 $t$  – час;  
 $k$  – константа швидкості карбідоутворення;  
 $m$  – порядок реакції.

Кінетику карбідоутворення при силиціюванні графіту досліджували Тарабанов і Костіков [3.3].

Зміна концентрації карбіду кремнію в графіті при різних температурах в процесі силіціювання представлені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 - Кінетичні параметри карбідоутворення в процесі силіціювання

Час, с	Концентрація SiC, %	
	1800 °C	2000 °C
5	-	61
10	46	70
20	49	75
40	51	79
60	52	-
80	54	-

Константу швидкості процесу карбідоутворення задають по формулі:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.31)$$

де  $k_0$  – передекспонента;

$E$  – енергія активації процесу карбідоутворення, Дж/моль;

$R$  – універсальна газова постійна, Дж/моль·К;

$T$  – температура, К.

Використовуючи дані з таблиці 3.10, кінетичні константи у формулі (3.30) і (3.31) визначаються:

$$E = 519419 \text{ Дж/моль};$$

$$k_0 = 1,08 \cdot 10^{30};$$

$$m = -9.$$

Зміна константи швидкості карбідоутворення залежно від температури представлені на рисунку 3.8.

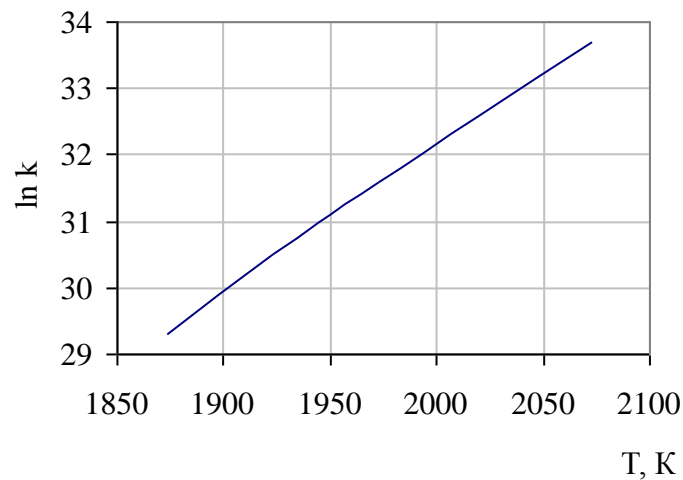


Рисунок 3.8 – Залежність константи швидкості карбідоутворення від температури

Інтегруючи кінетичне рівняння (3.30), визначають вміст карбиду кремнію:

$$[SiC] = k_0 \tau \exp(-k_0 \tau), \quad (3.32)$$

Залежність вмісту карбиду кремнію від температури представлена на рисунку 3.9.

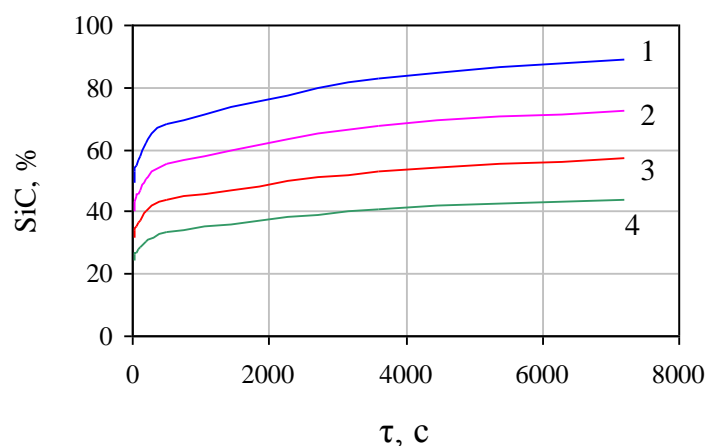


Рисунок 3.9 – Зміна вмісту карбиду кремнію залежно від часу силіціювання (1 – 2073 К; 2 – 1973 К; 3 – 1873 К; 4 – 1773 К)

У роботі [3.4] визначений температурний інтервал карбідоутворення для ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям, який складає 1873...1973 К. При температурі 1733...1783 К швидкості процесу карбідоутворення дуже низькі. При температурі вище 2073 К починається взаємодія рідкого кремнію із захисним покриттям на вуглецевих волокнах. Тому температурний інтервал утворення карбіду кремнію в композиті вибраний в межах 1873...1973 К.

Розроблений підхід апробований на прикладах процесу силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів різного типу (таблиця 3.11).

Таблиця 3.11 - Хімічний склад силіційованого вуглецевого композиційного матеріалу

Силіційований ВВКМ	Хімічний склад %							
	<i>SiC</i>		<i>Si</i>		<i>C</i>		<i>SiO<sub>2</sub></i>	
	розрах.	дослід.	розрах.	дослід.	розрах.	дослід.	розрах.	дослід.
Росія НДІ «Графіт»	53,0	49-52	13,9	10-14	32,0	28-32	-	0,8-1,0
Україна «ВУвуглекомполит»	47,0	45-47	22,1	18-22	27,9	26-28	-	0,9-1,2
Розроблений матеріал	30,0	29-32	5,2	3-5	63,9	60-65	-	2,8-3,2

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів визначався хімічним методом по розроблених методиках.

### 3.12.3 Методика визначення карбіду кремнію

Методика призначена для визначення вмісту карбіду кремнію в композитах, що містять як компоненти вуглець, кремній, діоксид кремнію і карбід кремнію.

Визначення вмісту карбіду кремнію є основним і використовується в подальшому для визначення вільного вуглецю, кремнію і діоксиду кремнію.



Для проведення аналізу використовуються навішування композитного матеріалу, відібрані по спеціальній методиці і призначені для проведення контролю локальних об'ємів і в цілому по композиту.

Відбирають навішування масою близько 1 г і зважують з точністю до 0,0001 г. Поміщають навішування в платинову чашку, змочують декількома краплями дистильованої води, додають із застосуванням піпетки 10 см<sup>3</sup> фтористоводневої кислоти, 1 см<sup>3</sup> азотної кислоти і 5...6 крапель сірчаної кислоти.

Чашку ставлять на холодну водяну лазню, піднімають температуру води в баку до кипіння і випаровують вміст чашки насухо. Чашку знімають з лазні, додають 5 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти.

Випаровують вміст чашки на пісочній лазні до появи густої білої пари - сірчаного ангідриду, продовжують випаровування ще 10 хвилин і знімають чашку.

У захололу чашку додають 20 см<sup>3</sup> холодної дистильованої води, накривають покривним склом і нагрівають на плитці протягом 10...15 хвилин, не доводячи розчин до кипіння.

Охолоджений розчин фільтрують через два фільтри «біла стрічка», на який поміщають трохи паперової кашки з беззольного фільтру. Чашку промивають теплою дистильованою водою, і профільтровують залишки.

Залишок на фільтрі промивають двічі холодною водою. Потім фільтр із залишком поміщають в просушений тигель, зважений з точністю до 0,0001 г, підсушують і прожарюють в муфельній печі при температурі 923...973 К протягом 1 години. Тигель охолоджують в ексікаторі і зважуємо.

Повторно прожарюють тигель протягом 30 хвилин до постійної ваги і зважують з точністю до 0,0001 г.

Вміст карбиду кремнію (C<sub>SiC</sub>) визначають по формулі:

$$C_{SiC} = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100, \quad (3.33)$$

де  $C_1$  - вага тигля після прожарення;

$C_2$  - вага порожнього тигля;

$C$  – вага навішування.

Відносна погрішність методу – 3,5...4,0 %.

### 3.12.4 Методика визначення вільного вуглецю

Методика призначена для визначення вмісту в композитах незв'язаного вуглецю.

Методика заснована на припущенні, що при прожаренні втрата ваги навішування обумовлена лише повною газифікацією вільного вуглецю.

Просушують фарфоровий тигель до постійної ваги при температурі 393...423 К. Охолоджують його в ексикаторі і визначають вагу з точністю до 0,0001 г.

Відбирають навішування композиту в межах 1 г, поміщають його в просушений тигель і просушують при температурі 393...423 К до постійної ваги. Визначають вагу навішування і тигля з точністю 0,0001 г.

Прожарюють тигель з навішуванням в муфельній печі при температурі 1023 К протягом 1 години.

Охолоджують тигель в ексикаторі і зважують з точністю до 0,0001 г. Повторним прожаренням по 30 хвилин забезпечують постійність ваги.

Визначають вміст вільного вуглецю  $C_c$  по формулі:

$$C_c = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100, \quad (3.34)$$

де  $C_1$  – вага тигля з навішуванням до прожарення;  
 $C_2$  – вага тигля з навішуванням після прожарення;  
 $C$  – вага тигля після його сушки.

Відносна похибка методу 2,5...3,0 %.

### 3.12.5 Методика визначення суми кремнію і діоксиду кремнію

Перед проведенням аналізу необхідно визначити вміст в композиті вільного вуглецю  $C_C$  і карбиду кремнію  $C_{SiC}$ .

Методика заснована на припущенні, що в результаті хімічної взаємодії і прожарення втрата маси навішування відповідає вмісту  $Si + SiO_2$ .

Відбирають навішування в межах 1 г, зважують його з точністю до 0,0001 г і поміщають в платиновий тигель.

Додають в тигель  $10\text{ см}^3$  фтористоводневої кислоти і  $1\text{ см}^3$  азотної кислоти. Тигель закривають кришкою і витримують 10...15 хвилин. Знімають кришку. При необхідності змивають з кришки в тигель чорні крапки.

Ставлять тигель в холодну водяну лазню, доводять воду до кипіння і випаровують вміст тигля насухо без розбризкування.

Тигель з сухим залишком закривають кришкою і прожарюють в муфельній печі при температурі 1023 К протягом 1 години. Охолоджують в ексикаторі і зважують з точністю до 0,0001 г.

Повторюють прожарення по 30 хвилин до постійної ваги.

Вміст суми кремнію і двоокису кремнію ( $C_{Si+SiO_2}$ ) визначають по формулі:

$$C_{Si+SiO_2} = \frac{C_1 - C_2}{C} \cdot 100, \quad (3.35)$$

де  $C_1$  – вага тигля з навішуванням до обробки, г;

$C_2$  – вага тигля з навішуванням після обробки, г;

$C$  – вага навішування, г;  
 $C_C$  – вміст вільного вуглецю (%);  
 $C_{SiC}$  – вміст карбїду кремнію (%).

Проводять визначення  $C_{(Si+SiO_2)}$  не менше чим на трьох навішуваннях. Отримані результати усереднюють. Середнє значення відповідає визначуваній величині.

Відносна похибка методу 9...12 %.

Структури різних типів силіційованих ВВКМ представлені на рисунку 3.10.

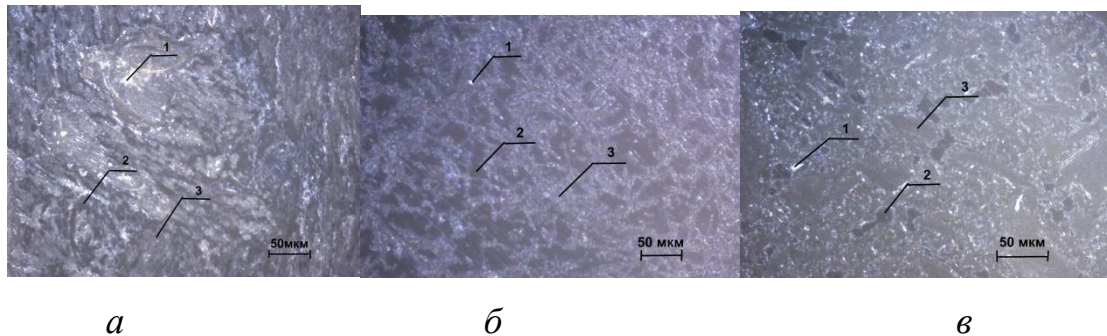


Рисунок 3.10 – Структур силіційованих ВВКМ: розроблений матеріал (а), «Угекомпозит» - (б), НДІ «Графїть» - (в). 1 – вільний кремній, 2 – вуглець, 3 – карбїд кремнію ( $\times 120$ )

Співвідношення компонентів (1), (2), (3) в силіційованих ВВКМ (рис.3.10) відповідають даним, представленим в таблиці 3.4.

### **3.12.6 Властивості силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям**

Основними експлуатаційними характеристиками для силіційованих ВВКМ є щільність, модуль пружності, межі міцності на розтягування і стискування.

Основні характеристики силіційованих ВВКМ представлені в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12 - Фізико-механічні характеристики силіційованих ВВКМ, які визначені перпендикулярно напрямку пресування

Силіційований ВВКМ	Щільність, $\times 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Модуль пружності, ГПа	Межа міцності на стискування ( $\perp$ шарам), МПа	Межа міцності на стиск ( $//$ шарам), МПа
Без захисного покриття на ВВ	2,56...2,65	45...65	130...140	8...11
З захисним покриттям на ВВ	2,23...2,31	114...119	220...240	15...18

Характеристики пружності і міцності розробленого матеріалу в середньому на 100 % перевищують силіційовані ВВКМ на основі волокон без захисного покриття.

## 4 ВУГЛЕЦЕВІ ВВКМ З ПІРОЛІТИЧНИМ УЩІЛЬНЕННЯМ

### 4.1 Гетерогенні процеси при ущільненні з газової фази

Для опису кінетики процесу гомогенного піролізу метану необхідно скласти п'ять диференціальних рівнянь, відповідних п'яти незалежним хімічним реакціям.

При ущільненні пористих тіл з газової фази в проточних реакторах граничні умови необхідно призначати виходячи з наявності ускладнюючих чинників. Структура поверхні пористого матеріалу має яскраво виражену неоднорідність. Сумарна масова щільність потоку реакційної суміші на межі складається з суми [4.1]:

$$j = \sum_{i=1}^n j_i \quad (4.1)$$

де  $j_n$  - коефіцієнт відносної пористості поверхні,  $m^2/m^2$ .

У представленні (4.1) щільність потоку реакційної суміші на каркас  $j_k$  визначиться

$$j_k = D \frac{C}{l} = q_{k1} \quad (4.2)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії;

$q_{хим}$  - швидкість гетерогенної хімічної реакції.

Якщо швидкість реакції задається першим порядком, то отримаємо співвідношення

$$q_{хим} = k^2 \cdot C_0, \quad (4.3)$$

де  $k^2$  - константа швидкості;  
 $C_0$  - концентрація у поверхні.

Для визначення щільності потоку реакційної суміші в об'єм пір необхідно розглянути завдання дифузійної кінетики в порах. В умовах стаціонарності рівняння дифузійного масопереносу реагуючого газу по довжині пори записується у виді

$$r \cdot D \frac{\partial C}{\partial l} = k^2 \cdot f(C), \quad (4.4)$$

де  $r$  - ефективний радіус пори;  
 $k^2$  - константа швидкості гетерогенної реакції по поверхні пори;  
 $f^e(C)$  - кінетична функція гетерогенних процесів.

Для рівняння (4.4) граничними умовами будуть

$$\begin{aligned} C_{l \rightarrow \infty} &= 0; \\ C_{l=0} &= C_0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

У цих співвідношеннях перша умова вимагає нульової концентрації у кінці нескінченно довгої пори, друге - умови на поверхні, причому  $C_0$  - концентрація реагенту біля входу в пору.

У разі лінійності функції  $f^e(C) \equiv C$  рівняння (4.3) буде звичайним диференціальним рівнянням другого порядку. Його рішення запишеться у виді

$$C = C_1 \cdot \exp(kl) + C_2 \cdot \exp(-kl) \quad (4.6)$$

де  $C_1, C_2$  - довільні постійні, визначувані із залученням співвідношень (4.5);

$k_{1,2}$  - коріння характеристичного рівняння :

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{\lambda^2}{r \cdot L}}$$

Для визначення довільних постійних використовуються граничні умови (4.22).

З першої умови (4.5) виходить, що  $C_1 = 0$ , а з другого -  $C_2 = C_0$ . Тоді рішення рівняння (4.6) запишеться у виді:

~~$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(k_n l)}{k_n} \right]$$~~ (4.7)

Дифузійний потік в пору задається першим законом Фіка :

$$j_n = -D F \frac{dC}{dl} \quad (4.8)$$

де  $F = \pi \cdot r^2$  – площа поперечного перерізу пори.

Диференціюючи рівняння (4.6) по  $l$  і підставляючи отримане вираження в рівняння (4.25), матимемо

~~$$-D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(k_n l)}{k_n} = -D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(k_n l)}{k_n}$$~~ (4.9)

З урахуванням виразів (4.5), (4.3) і (4.2) сумарна масова щільність потоку на межі, задана рівнянням (4.9), визначатиметься співвідношенням

~~$$j_n = -D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(k_n l)}{k_n}$$~~ (4.10)



Рівняння (4.10) задає стік реакційного газу на поверхні пористого тіла. Очевидно, що концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься до тих пір, поки швидкості дифузії з об'єму реактора і стоку відрізнятимуться один від одного. З часом у поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, швидкості дифузії і стоку будуть рівні. Якщо прийняти лінійним закон зміни концентрації від ядра реактора до поверхні, то градієнт концентрації визначиться вираженням:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C - C_0}{\delta}, \quad (4.11)$$

де  $\delta$  - товщина дифузійного шару;  
 $\Pi$  - нормаль до поверхні.

Умова стаціонарності запишеться у виді:

$$D \frac{dC}{d\Pi} = j_2. \quad (4.12)$$

Підставляючи рівняння (4.27) і (4.28) у вираження (4.29), отримаємо співвідношення між концентраціями в ядрі потоку і у поверхні реактора :

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \beta \frac{r}{R} \quad (4.13)$$

де  $\beta = D / \delta$  - константа швидкості дифузії.

Співвідношення (4.13) є кінцевим результатом методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького, уточнений двохпотокним наближенням для пористих тіл.

## 4.2 Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури в плоскому реакторі проточного типу

Розширення сфери застосування вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів залежить від зниження їх собівартості, яка значною мірою визначається енерговитратами. Зниження температури ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів до 873...973 К шляхом використання зріджених газів дозволяє знайти підхід до проблеми енергозбереження [4.2, 4.3].

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу в модельній порі з ефективним радіусом  $r$  в умовах його розкладання на поверхні пори запишеться у вигляді [4.1]:

$$\frac{dC}{d\ell} = \frac{k}{rD} \cdot C, \quad (4.14)$$

де  $C$  - концентрація реакційного газу;

$\ell$  – координата по довжині пори;

$k$  - константа швидкості розкладання реакційного газу на нагрітій поверхні;

$D$  - коефіцієнт дифузії в порі.

Рівняння (4.14) доповнюється граничними умовами

$$C|_{\ell=0} = C_0^I; \quad (4.15)$$

$$\left. \frac{dC}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0, \quad (4.16)$$

де  $C_0^{\text{II}}$  - концентрація реакційного газу біля входу в пору;

$h$  - половина товщини ( $2h$ ) стінки вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Рішення рівняння (4.14) з урахуванням умов (4.15) і (4.16) має вигляд

$$C = C_0^{\text{II}} \left[ 1 - \frac{z}{h} \cos \left( \frac{z}{h} (h - x) \right) \right], \quad (4.17)$$

де  $z$  – корінь характеристичного рівняння.

У рівнянні (4.16) величина  $z$  визначається співвідношенням

$$z = \left( \frac{2k}{r \cdot D} \right)^{0.5}. \quad (4.18)$$

Розподіл пір у вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах характеризується порограмою, що має чотири характерні групи пір [4.9]:

- перша група пір розподілена в діапазоні розмірів ефективних радіусів від 0,001 до 0,03 мкм;

- друга група 0,03...2,50 мкм;

- третя група 2,50...10,0 мкм;

- четверта група 10...200 мкм.

Доля пір першої групи складає 38 %, другої групи - 32 %, третьою - 19 % і четвертою - 11 %.

*Дифузійні процеси в об'ємі реактора.* У об'ємі пористого реактора реалізуються два дифузійні потоки. Один потік реакційного газу спрямований

від центру реактора на його безпористу стінку, другий потік реакційного газу - на пористу поверхню вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Потік на безпористу поверхню стінки реактора може бути визначений методом рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького [4.4]. В цьому випадку концентрацію реакційного газу на поверхні реактора  $C_0^P$  можна розраховувати по формулі

$$C_0^P = \frac{\beta \cdot C}{\beta + k}, \quad (4.19)$$

де  $C$  - концентрація реакційного газу в ядрі реактора;  
 $\beta$  - константа швидкості дифузії.

Співвідношення (4.19) враховує питому швидкість розкладання реакційного газу на безпористій поверхні стінки реактора.

На поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу реакційний газ розкладається на безпористих ділянках, дифундує в пори чотирьох груп з осадженням піролітичного вуглецю на їх поверхні.

З урахуванням викладеного, концентрація реакційного газу на пористій поверхні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів  $C_0^P$  визначається як

$$C_0^P = \frac{\beta C}{\beta + k + \sum_{i=1}^N \frac{q_i r_i p_i}{D}}, \quad (4.20)$$

де  $q_n$  – пористість поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу;

$$C_0^P = \frac{\beta C}{\beta + k + \sum_{i=1}^N \frac{q_i r_i p_i}{D}}$$

$r_i, p_i$  – середній ефективний радіус і відносна доля  $i$ -тої характерної групи пористої структури вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу відповідно;

$N$  - число характерних груп пір.

*Масоперенос реакційного газу по довжині реактора.* Розглядають плоский реактор шириною  $b_p$  і завдовжки  $L$ . У центрі, між бічними стінками реактора розташовують плоску пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу шириною  $b_n$  і завтовшки  $2h$ . Реакційний газ (пропан) рівномірно обтікає пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу з обох боків, дифундує з центру потоку пропану на поверхні стінок реактора і пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу. Стінки реактора і пластина вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу нагріті до постійної температури  $T$ , при якій пропан розкладається на нагрітих поверхнях з відкладенням твердого осаду - піролітичного вуглецю - відповідно до рівняння



Константу швидкості розкладання рівняння (4.21) задають у вигляді співвідношення Ареніуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.22)$$

де  $E$  - енергія активації процесу (4.38);

$k_0$  - передекспонента;

$R$  - газова постійна.

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу по довжині плоского реактора з урахуванням його розкладання можна записати [4.5]:

$$\frac{dC_{C_3H_8}}{dx} = -k_p \left[ \frac{C_{C_3H_8}}{K} + \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{K_i} \right], \quad (4.23)$$

де  $U$  - швидкість струму реакційного газу по довжині реактора;  
 $x$  - координата, спрямована по довжині реактора від входу реакційного газу в реактор.

З рівняння (4.21) виходить:

$$\begin{aligned} C_{C_3H_8} &= C_{ex}^{C_3H_8} (1 - \epsilon); \\ C_{H_2} &= C_{ex}^{H_2} \epsilon; \\ U &= U_{ex} (1 + \beta), \end{aligned} \quad (4.24)$$

де  $C_{ex}^{C_3H_8}$  - концентрація  $C_3H_8$  на вході в реактор;  
 $U$  - швидкість подачі реакційного газу в реактор;  
 $\alpha$  - питома міра розкладання  $C_3H_8$  по довжині реактора.

З урахуванням співвідношень (4.24) рівняння (4.23) має вигляд:

$$\frac{(1-\beta) \cdot dx}{1 + \alpha dx} = -\epsilon, \quad (4.25)$$

де

$$\epsilon = \frac{k_p}{U_{ex}} \left[ \frac{C_{C_3H_8}}{K} + \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{K_i} \right].$$

Рівняння (4.25) задає міру розкладання пропану по довжині реактора, яке враховує процеси осадження піролітичного вуглецю на стінках реактора і в пористій структурі пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Розділяючи в рівнянні (4.25) змінні і інтегруючи його ліву частину від 0 до  $\alpha$ , а праву частину - від 0 до  $x$ , з урахуванням малої величини питомої міри розкладання  $C_3H_8$ , матимемо

$$\ln \frac{C_{p0} - C_{px}}{C_{p0} - C_{p\alpha}} = \beta x. \quad (4.26)$$

У рівняннях (4.19) і (4.20) величина константи швидкості дифузії  $\beta$  невідома. Для її визначення необхідно реалізувати спеціальну методику. Досвідченим шляхом визначити швидкість виходу реакційних газів  $U_{вих}$  і вчислити граничну міру розкладання  $C_3H_8$  на виході з реактора

$$\beta = \frac{1}{3} \left( \frac{U_{вих}}{U_{ex}} \right). \quad (4.27)$$

Підставляючи співвідношення (4.27) в рівняння (4.26) для  $x = L$  і враховуючи змінні, такі, що входять в рівняння (4.42), отримують

$$\beta = \frac{1}{3} \left( \frac{U_{вих}}{U_{ex}} \right), \quad (4.28)$$

де

$$\beta = \frac{D_p + D_n}{L};$$

$$F = \frac{N}{A};$$

$$G = \frac{ZkF}{b_p + b_n - Z};$$

$$\beta = \frac{1}{3} \left( \frac{U_{вих}}{U_{ex}} \right).$$

Константа швидкості гетерогенного розкладання пропану на нагрітих поверхнях визначена в роботі [4.6]. Формула (4.28) дає можливість визначити константу швидкості дифузії пропану від ядра реактора до поверхні розкладання.

Розроблена методика розрахунку розподілу концентрації реакційного газу по довжині плоского реактора з урахуванням його доставки до нагрітих поверхонь, дифузії в пористу структуру ущільнених вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів і розкладання реакційного газу з осадженням піролітичного вуглецю дозволяє оцінити реальні технологічні параметри ущільнення пористої структури пластинів з ВКМ.

### 4.3 Методика определения содержания пироуглерода

Інтенсивність розсіяння електронів під кутом  $2\theta$  до первинного променя електронів визначиться [4.7, 4.8]:

$$I_{(hkl)} = A(\theta, \mu) n^2 \lambda^3 L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p \quad (4.29)$$

де  $I_{(hkl)}$  – інтенсивність розсіяння електронів від щільності  $(hkl)$ ;

$A(\theta, \mu)$  – множник поглинання, залежний від кута розсіяння  $\theta$  і лінійного коефіцієнта поглинання  $\mu$ ;

$n$  – число елементарних осередків в одиниці об'єму;

$L(\theta)$  – множник Лоренца;

$P(\theta)$  – множник Томсона (поляризаційний множник);

$F^2(hkl)$  – структурний множник;

$\exp(-2M)$  – температурний множник;

$p$  – чинник повторюваності.

Формула (4.29) застосовна для визначення інтенсивності віддзеркалення дифракційних променів порошкоподібних матеріалів.



Для багатокomпонентних порошокiв,  $q_k$  об'ємних доль компонентiв, що мiстять, вiдносна об'ємна частка  $k$ -фази складе:

$$f_k = \frac{q_k}{\sum_{i=1}^N q_i}, \quad (4.30)$$

де  $N$  – число компонентiв.

iнтенсивнiсть дифракцiйної лiнii вiд  $i$ -тiєї фази визначиться:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2\mu} \cdot f_i, \quad (4.31)$$

де  $I_0$  – iнтенсивнiсть первинного променя;

$\mu$  – лiнiйний коефiцiєнт ослаблення порошокoвого зразка;

$S$  – перетин первинного променя.

$$Q = P(\theta)L(\theta)F^2(hkl)\exp(-2M)p.$$

Лiнiйний коефiцiєнт ослаблення для порошокoвi сумiшi визначиться:

$$\mu = \sum_{k=1}^N \mu_k \cdot f_k, \quad (4.32)$$

де  $\mu_k$  – коефiцiєнт ослаблення компоненту з номером  $k$ .

Пiдставляючи (4.32) в (4.31) отримаємо:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{f_i}{\sum_{k=1}^N \mu_k f_k}. \quad (4.33)$$

Розглядаючи трьохкомпонентний склад ВВКМ отримаємо об'ємну частку  $q_{ПВ}$  піровуглецю у вигляді:

$$q_{ПВ} = 1 - q_{УВ} - q_{КС}, \quad (4.34)$$

де  $q_{УВ}$ ,  $q_{КС}$  – об'ємна частка вуглецевих волокон і матриці, відповідно.

Інтенсивність дифракційної лінії піровуглецю з (4.33) з обліком (4.34) визначиться:

$$I_{(002)}^{ПВ} = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{q_{ПВ}}{\mu_{ПВ}(1 - q_{УВ} - q_{КС}) + \mu_{УВ}q_{УВ} + \mu_{КС}q_{КС}}. \quad (4.35)$$

Вводячи в (4.35) значення  $Z$ , вийде:

$$I_{(002)}^{ПВ} = Z \cdot q_{ПВ}, \quad (4.36)$$

де 
$$Z = \frac{I_0 Q \cdot S}{2(\mu_{ПВ}(1 - q_{УВ} - q_{КС}) + \mu_{УВ}q_{УВ} + \mu_{КС}q_{КС})}.$$

Отримана формула (4.36) показує, що інтенсивність віддзеркалення піролітичного вуглецю в суміші трьох компонентів лінійно залежить від вмісту піровуглецю.

У таблиці 4.4 представлені рентгеноструктурні параметри піровуглецю, вуглецевих волокон ВМН-4 і коксового залишку отвердженого зв'язуючого СФ– 010.

Міжплощині відстані у піровуглецю вище, ніж у ВМН-4 на 0,0149 Å і на 0,0548 Å – чим у коксового залишку.

Рентгенограми визначали на ДРОН-2у при потужності 30 кВт, силі тока 10 А і шкалі 3000 в  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванні. Довжин хвилі випромінювання складала  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

Зразки порошкових компонентів ВВКМ для дослідження формувалися у вигляді пігулок діаметром 15 мм і заввишки 6 мм. У якості зв'язуючого використовували 5 % спиртовий розчин клею БФ-2.

Таблиця 4.4 – Параметрів просторових решіток вуглецевих матеріалів (компонентів ВВКМ)

№	Матеріал	Параметри решітки											
		Розміри між площинами, $\text{Å}$					Інтенсивність віддзеркалення, мм					Розміри кристаллітів, $\text{Å}$	
		$d_{002}$	$d_{100}$	$d_{004}$	$d_{110}$	$d_{112}$	$H_{002}$	$H_{100}$	$H_{004}$	$H_{110}$	$H_{112}$	$L_c$	$L_a$
1	Піро-вуглець ПВ	3,4856	2,12	1,72	1,22	1,14	182	24	206	6	17	143	104
2	Вуглецеві волокна ВМН-4	3,4707	2,1	1,72	1,22	1,14	30	18	6	4	-	32	140
3	Карбонізована СФ-010	3,4308	2,1	1,72	1,22	1,14	15	6	-	-	-	28	-

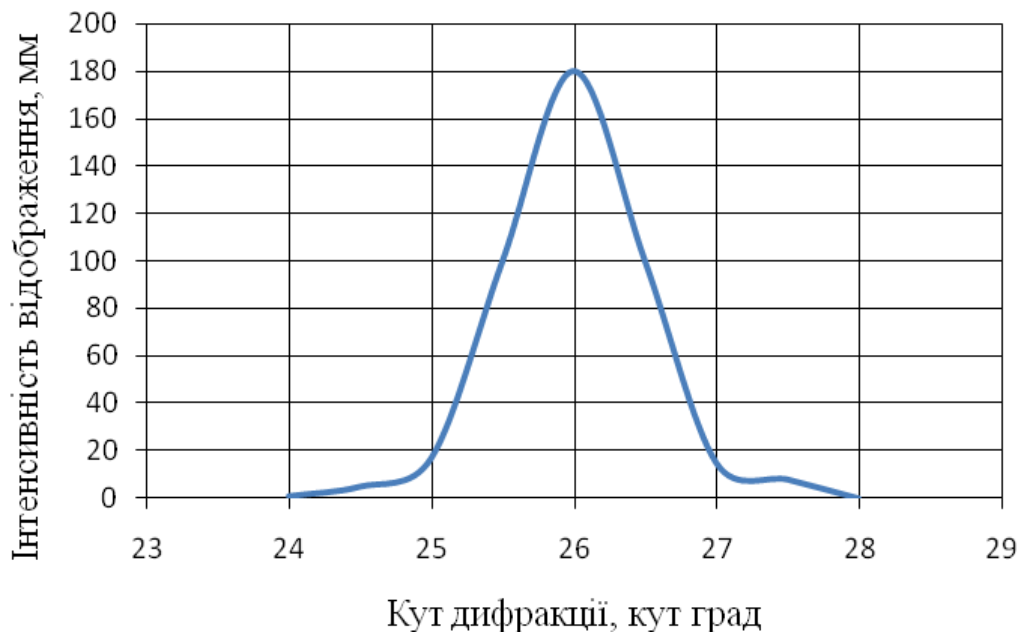


Рисунок 4.1 – Рентгенограма піровуглецю, порошок фракція < 0,05мм

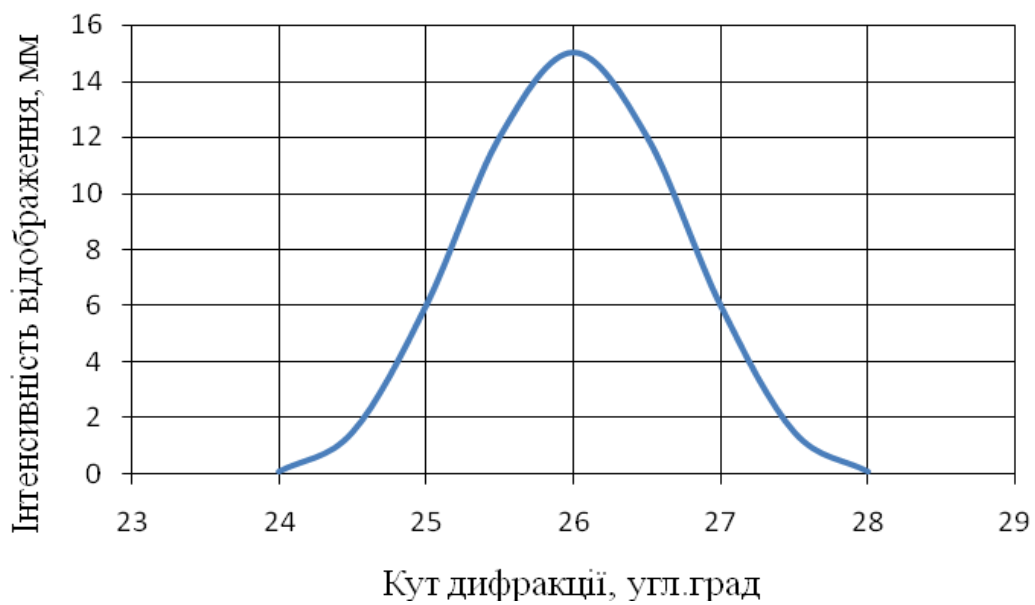


Рисунок 4.2 – Рентгенограма СФ-010, фракція < 0,05мм

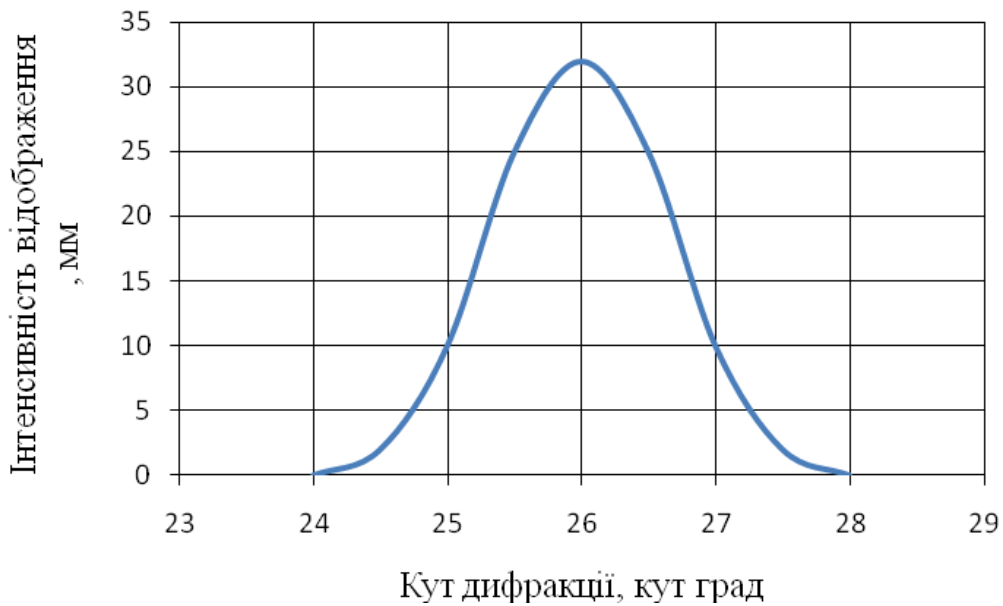


Рисунок 4.3 – Рентгенограма ВМН-4, фракція < 0,05мм

У таблиці 4.5 приводяться рентгеноструктурні параметри сумішей з різним об'ємним вмістом порошків ВМН-4, СФ-010 і ПВ.

Таблиця 4.5 – Рентгеноструктурні параметри сумішей вуглецевих матеріалів (компонентів ВВКМ)

№ п/п	Склад суміші %			$d_{002}, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	Інтенсивність віддзеркалення $H, \text{мм}$
	ВМН – 4	СФ – 010	ПВ			
1	2	3	4	5	6	7
1	100	-	-	3,4707	32	32
2	-	100	-	3,4308	28	15
3	-	-	100	3,4356	143	182
4	15	85	-	3,4270	31,7	17
5	30	70	-	3,4313	32,2	19
6	40	60	-	3,4319	31,9	21
7	60	40	-	3,4443	32,0	22
8	70	30	-	3,4531	32,3	25

9	95	5	-	3,4631	33,6	29
10	98	-	2	3,4356	157,6	32
11	95	-	5	3,4356	168,1	37
12	90	-	10	3,4313	137,9	45
13	80	-	20	3,4310	148,9	61
14	50	-	50	3,4356	161,1	107
15	10	-	90	3,4356	173,2	166
16	-	98	2	3,4313	161,1	18
17	-	90	10	3,4356	175,8	31
18	-	80	20	3,4310	148,9	48
19	-	50	50	3,4313	161,1	98
20	-	10	90	3,4313	137,9	165
21	50	40	10	3,4310	133,0	39
22	75	12,5	12,5	3,4310	143,0	46
23	60	20	20	3,4310	133,0	61
24	50	25	25	3,4310	138,0	64

За даними таблиці 4.5 побудована залежність максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення в трьохкомпонентній суміші від об'ємного вмісту піровуглецю.

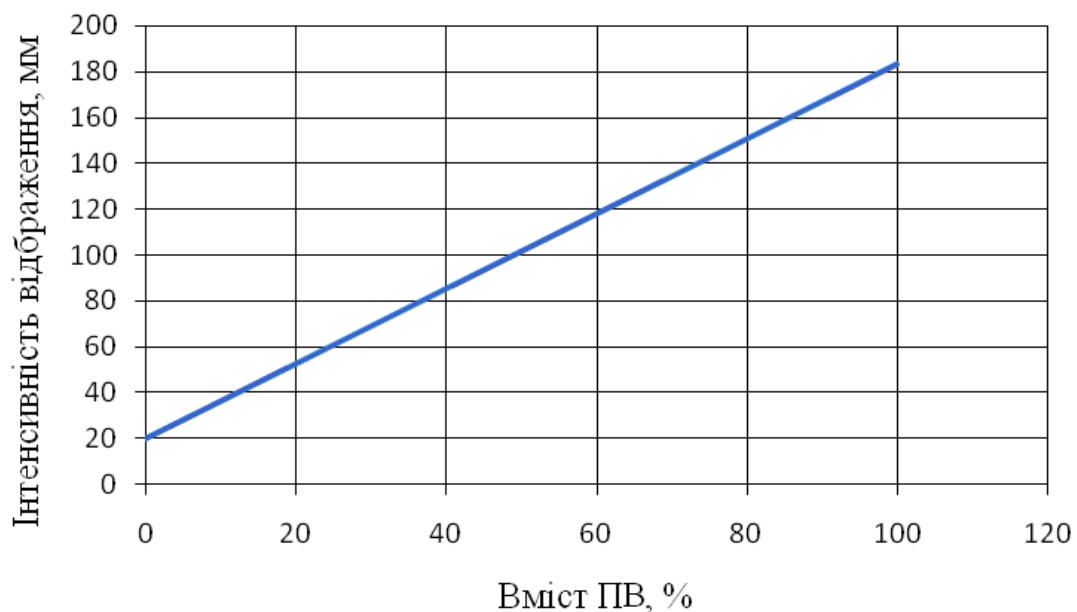


Рисунок 4.4 – Залежність максимальної інтенсивності віддзеркалення від вмісту піровуглецю в трьохкомпонентній суміші (ВМН-4, СФ-010, ПВ)

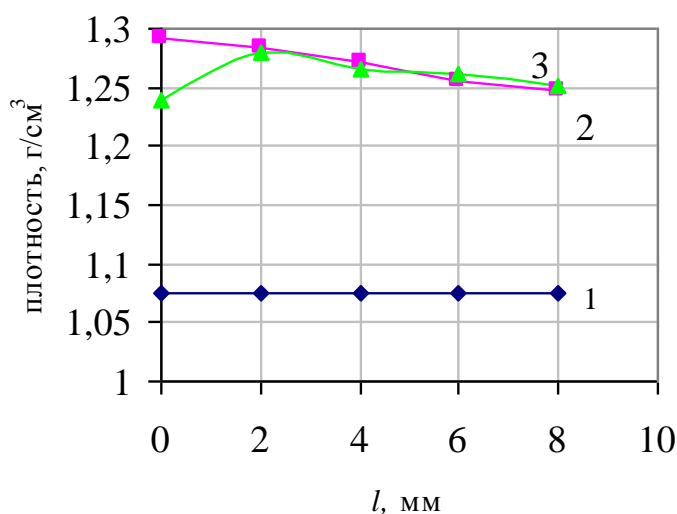
Побудований графік дозволяє визначати вміст піровуглецю по величині максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення, визначеної по рентгенограмі для трьохкомпонентної суміші піроущільненого ВВКМ.

#### 4.4 Властивості піроущільнених ВКМ

На рисунку 4.5 представлені розрахункові і експериментальні значення розподілу щільності по товщині ущільненого вуглецевого композиту в ізотермічних умовах.

З даних рисунка 4.5 видно, що початкова щільність карбонізованих зразків ВВКМ на основі тканини ТГН-2М має рівномірний розподіл.

Після процесу заповнення пористої структури піровуглецем щільність підвищилася до 1,25...1,30 г/см<sup>3</sup>. При цьому на поверхні стінки щільність складає 1,30 г/см<sup>3</sup>, а на глибині 8 мм - 1,25 г/см<sup>3</sup>.



1 - початкова щільність; 2 - розрахункова щільність;

### 3 - виміряна щільність

Рисунок 4.5 - Розподіл щільності по товщині при ущільненні в ізотермічних умовах

Розрахункові значення розподілу щільності по товщині стінки ВВКМ практично співпадають з експериментальними значеннями. Представляє безперечний інтерес розподіл піровуглеця по товщині ВВКМ.

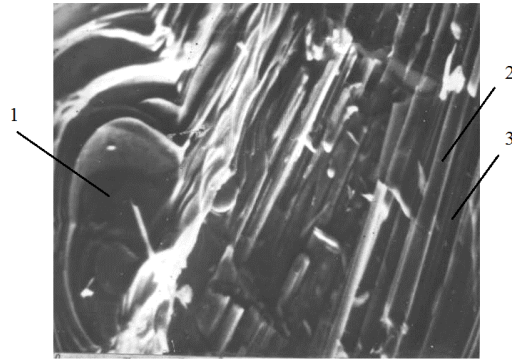
Проведено пошарове експериментальне визначення вмісту у піровуглецю. З цією метою, із зразків, вирізаних з технологічних припусків, були відібрані навішування ВВКМ від кожного шару, починаючи з поверхні і закінчуючи серединою. Відібрані від кожного шару навішування ВВКМ розтиралися до мікропорошку, з розмірами часток не більше 0,05 мм. На установці ДРОН - 2у визначалася величина максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів від площини (002).

Використовуючи значення величин максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів (H) визначений вміст піровуглеця в кожному шарі ущільненого ВВКМ. У першому від поверхні шарі вміст піровуглеця знаходиться в межах від 19 до 22 %, а в центральних шарах товщини стінки - 14.16 % (таблиця 4.1).

У поверхневому шарі зразка ВВКМ №1 (рис. 4.6) вміст піровуглеця складає 100 %. Цей факт обумовлюється повним заповненням пор поверхневого шару піровуглецем, заростанням гирла пор надлишковим осадженням піровуглеця на поверхні першого шару.

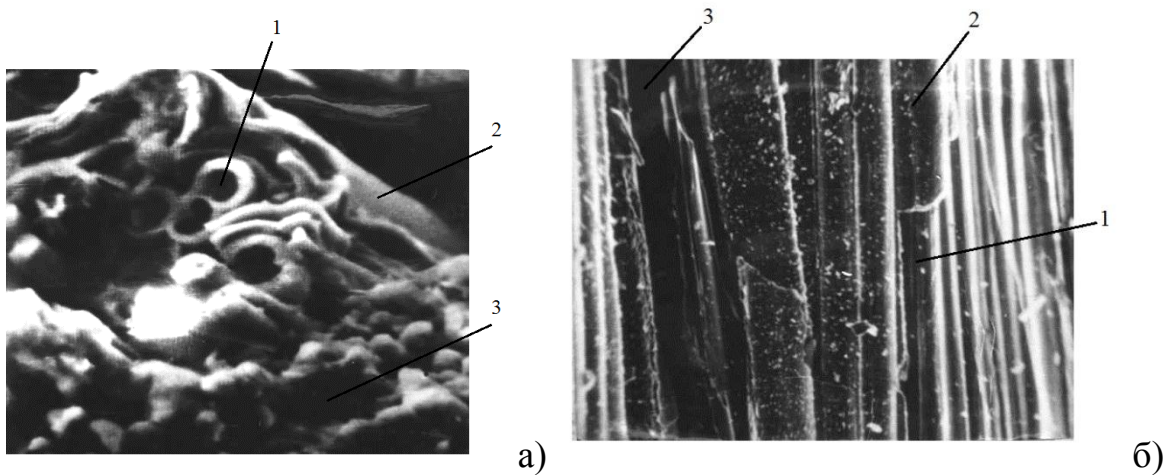
Структура верхнього шару представлена на рис. 4.7. Товщина піровуглеця, обложеного на доступній поверхні, складає до 250 мкм.





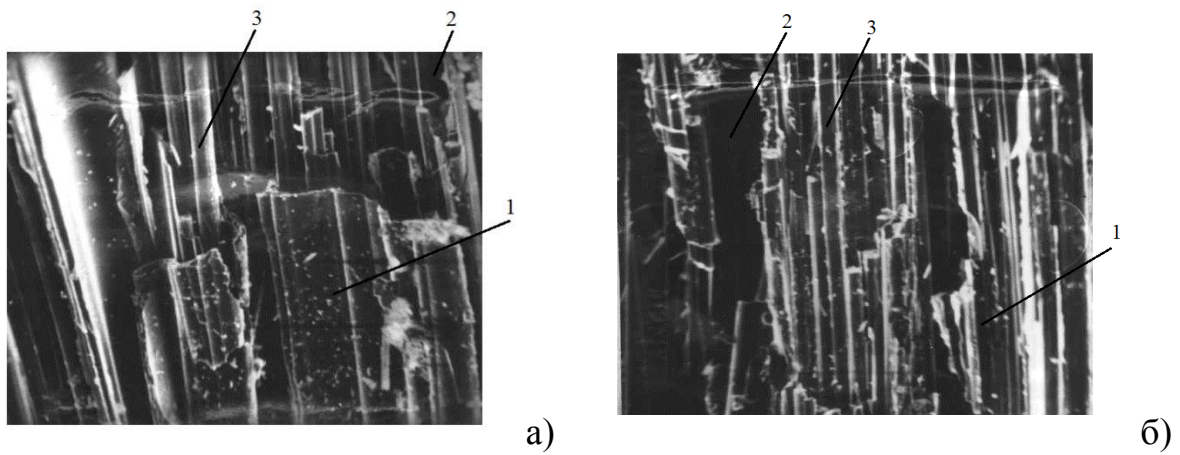
1 - піровуглець; 2 - вуглецеве волокно; 3 - карбонізована матриця (x690)  
 Рисунок 4.6 - Поверхневий шар піроуцільненого ВВКМ

У шарі №2 і №3 вміст піровуглеця складає 32 і 31 % (рис. 4.7). У солях №4 і №5 вміст піровуглеця знижується до 30 і 28 % (рис. 4.8). У серединних шарах №6 і №7 вміст піровуглеця знижується до 21 % (рис. 4.9).



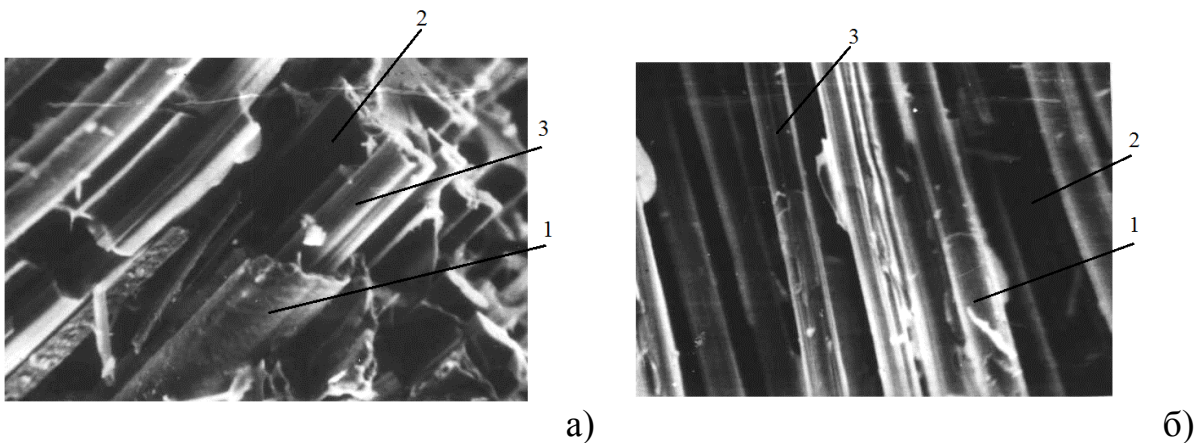
а) перший шар (x1200); б) третій шар (x1000); 1 - вуглецеве волокно;  
 2 - піровуглець; 3 - карбонізована матриця

Рисунок 4.7 - Верхніх шарів уцільненого ВВКМ



а) четвертий шар (x1000); б) п'ятий шар (x1000); 1 - піровуглець;  
2 - карбонізована матриця; 3 - вуглецеве волокно

Рисунок 4.8 - Мікроструктура верхніх шарів ущільненого ВВКМ



а) шостий шар (x2500); б) сьомий шар (x2500); 1 - піровуглець;  
2 - карбонізована матриця; 3 - вуглецеве волокно

Рисунок 4.9 – Мікроструктура середніх шарів ущільненого ВВКМ

Розподіл піровуглецю по товщині, наведено на рис. 4.10...4.13 підтверджується рентгеноструктурним дослідженням, наведеним в таблиці 4.4, зразок 1. Підвищений вміст піровуглецю в зразку 1, порівняно із родподілом піровуглецю по товщині заготовок, наведених в таблиці 4.1, пояснюється додатковим профілюванням пористої структури в середовищі диоксиду вуглецю.

Зразки 2 и 3 в поверхневих слоях вміщують піровуглецю в межах 73...90 %, а в центральних слоях – 19...40 %. Така різниця вмісту піровуглецю в об'ємі

піроущільнених ВВКМ, наведено в таблиці 4.6 и таблице 4.7 обумовлено додатковим профілуванням пористої структури в середовищі вуглецю .

Таблиця 4.6 - Структурні параметри карбонізованих і піроущільнених ВВКМ

№ заготівлі	Параметри карбонізованих ВВКМ			Режим ПУ		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, Å				Н, мм	вміст ПУ, %
	Щільність	вміст еднального	Пористість	T, К	τ, год		№ шару	La	Lc	d002		
10	1,05	32,1	34,8	1253 ±15	350	7,9	1	80,6	22,9	3,4796	54	21
							2	78,0	22,3	3,4663	45	18
							4	71,0	21,9	3,4796	42	16
25	1,11	44,0	32,5	1223 ±15	200	13,5	1	66,8	19,7	3,4796	50	19
							3	75,7	20,2	3,4663	45	18
							5	63,1	20,8	3,4930	40	15
18	1,14	40,5	27,2	1273 ±15	200	12,5	1	56,0	15,9	3,4930	48	19
							4	74,0	19,7	3,4930	42	16
							6	53,0	21,4	3,4663	40	15
14	1,09	44,6	30,5	1298 ±15	200	13,3	1	54,7	21,3	3,4796	50	19
							4	90,0	25,3	3,4663	48	18
							6	58,0	24,0	3,4663	39	14
16	1,13	34,9	29,2	1323 ±15	200	11,1	1	70,5	22,5	3,4580	55	22
							4	66,6	19,3	3,4796	48	19
							6	72,0	19,7	3,4796	41	15

Таблиця 4.7 - Структурні параметри карбонізованих та піроуцільнених ВВКМ

№ заготовки	Параметри карбонізованих ВВКМ			Режим ПУ		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, Å				H, мм	Вміст ПУ, %
	Щільність	Вміст зв'язуючого	Пористість	T, K	$\tau$ , час		№ слою	L <sub>a</sub>	L <sub>c</sub>	d <sub>002</sub>		
10	1,05	32,1	34,8	1253 ±15	350	7,9	1	80,6	22,9	3,4796	54	21
							2	78,0	22,3	3,4663	45	18
							4	71,0	21,9	3,4796	42	16
25	1,11	44,0	32,5	1223 ±15	200	13,5	1	66,8	19,7	3,4796	50	19
							3	75,7	20,2	3,4663	45	18
							5	63,1	20,8	3,4930	40	15
18	1,14	40,5	27,2	1273 ±15	200	12,5	1	56,0	15,9	3,4930	48	19
							4	74,0	19,7	3,4930	42	16
							6	53,0	21,4	3,4663	40	15
14	1,09	44,6	30,5	1298 ±15	200	13,3	1	54,7	21,3	3,4796	50	19
							4	90,0	25,3	3,4663	48	18
							6	58,0	24,0	3,4663	39	14
16	1,13	34,9	29,2	1323 ±15	200	11,1	1	70,5	22,5	3,4580	55	22
							4	66,6	19,3	3,4796	48	19
							6	72,0	19,7	3,4796	41	15

Таблиця 4.8 - Структурні параметри по товщині стінки піроущільнених ВВКМ в умовах профільованої пористості

№ зразка	Товщина зразка, мм	Номер слою	Структурні параметри, Å		Інтенсивність відображення Н, мм	Вміст ПУ, %
			$d_{002}$	$L_c$		
1	16	1	3,4619	26,9	182	100
		2	3,4663	26,2	78	32
		3	3,4796	24,4	76	31
		4	3,4796	27,4	75	30
		5	3,4752	27,4	68	28
		6	3,4885	28,4	65	25
		7	3,4707	28,9	60	21
		14	3,4707	26,8	80	36
2	15	1	3,4443	28,9	160	90
		2	3,4591	26,9	93	42
		3	3,4531	28,9	60	21
		4	3,4443	29,5	55	19
		5	3,4487	26,9	55	19
3	15	1	3,4885	28,8	140	73
		2	3,4575	31,8	90	42
		3	3,4487	31,0	85	40
		12	3,4575	30,2	85	40

Експериментальним шляхом знайдені коефіцієнти тертя та інтенсивність зносу для піровуглецевих ВКМ на основі волокон ВКМ-5000, армованих під кутом  $\pm 30^\circ$  до координати  $x_1$ . Триботехнічні характеристики визначались в

плоскостях тертя, направленных под углом от 0 до 90 кутовых градусів к координаті  $x_1$ .



Рисунок 4.10 – Залежність коефіцієнтів тертя ВВКМ на основі ВКН – 5000 (армований  $\pm 30^\circ$ ) від розташування поверхні тертя до напрямку армування

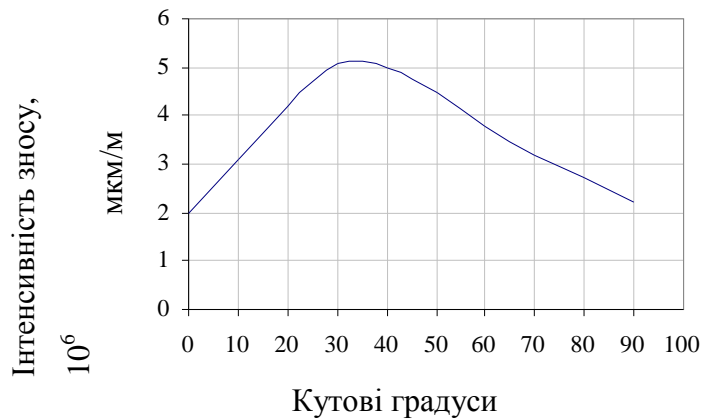


Рисунок 4.11 Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі ВКН – 5000 (армований  $\pm 30^\circ$ ) від розташування поверхні тертя до напрямку армування

На рисунку 4.12 и 4.13 наведено експериментальні значення коефіцієнтів тертя та зносу в залежності від нахилу площини тертя до основи тканини «Етан».

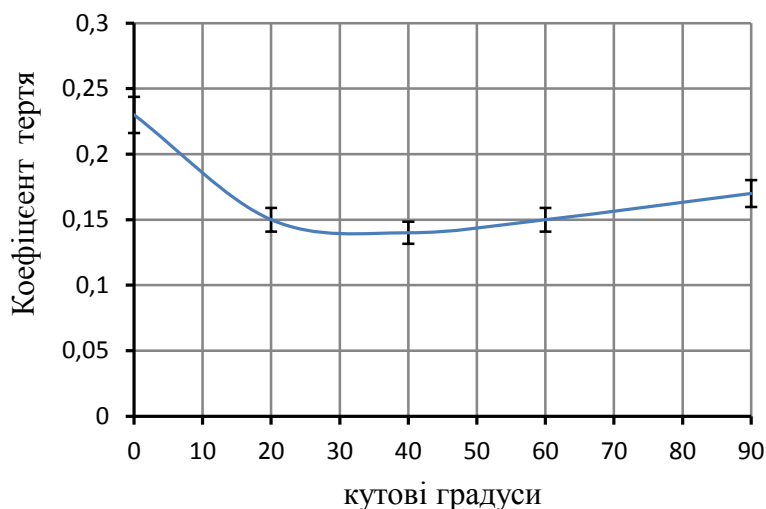


Рисунок 4.12 - Залежність коефіцієнтів тертя ВВКМ на основі вуглецевої тканини «Етан» від повороту площини тертя по відношенню до ниток основи

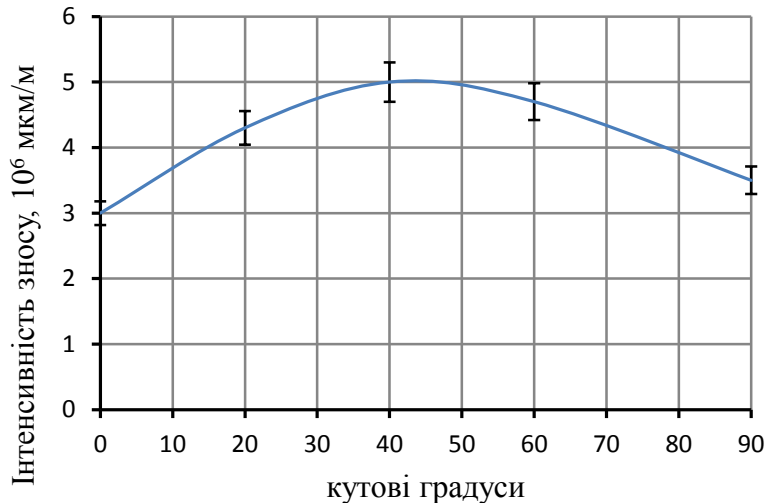


Рисунок 4.13 - Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі тканини «Етан» від повороту площини тертя по відношенню до ниток основи

Коефіцієнти тертя для піроуцільнених ВВКМ (рис. 4.10) по Експоненціальному закону ЗНИЖУЮТЬСЯ с 0,25 до 0,12. Знос має

екстремальний вид с максимальним значенням  $5,2 \cdot 10^{-6}$  мкм/м для плоскості тертя з кутом 35 градусів.

Для ВВКМ на основі тканини «Етан» коефіцієнт тертя має мінімальне екстремальне значення для поверхні тертя, розташованої під кутом 30 градусів до ниток основи (рис. 4.12). Інтенсивність зносу має екстремальне значення  $5 \cdot 10^{-6}$  мкм/м для куту сковзання 42 градуса до ниток основи.

Представляє практичний інтерес зміна характеристик ВВКМ від перестановки технологічних переділів пироушільнення та термообробки. В таблиці 4.9 наведені характеристики, отримання на зразках циліндричних заготовок, намотаних вуглецевих волокном ВМН-4 и фенолоформальдегідним зв'язуючим.

Таблиця 4.9 - Зміна характеристик ВВКМ по технологічним переділам

Характеристики	Карбонізація	Пироушільнення	Термообробка		
			2023	2373	2673
Температура, К	1173	1323	2023	2373	2673
Щільність, що вважається, г/см <sup>3</sup>	1,32	1,36	1,35	1,29	1,31
Міцність при згинання, МПа	320	380	355	330	310
Динамічний модуль пружності, ГПа	95	105	130	125	110

З даних таблиці 4.9 слідує, що термообробка знижує щільність що вважається піоушільність ВВКМ с 1,36 до 1,31 г/см<sup>3</sup>. Динамічний модуль пружності підвищується на 25 % при термообробці до 2023 К та потім знижується на 20 % при 2673 К.

Міцність на згинання рівномірно знижується с 380 МПа у піроушільнених зразках до 310 МПа після термообробки при 2673 К.



## 4.5 Дослідження ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газів

Високоенергетичні характеристики газу забезпечуються величинами температури і швидкості потоку. Швидкість потоку визначається об'ємною витратою кожного компонента газового потоку з урахуванням хімічних реакцій і температурної дії.

Температура потоку визначається тепловиділенням при хімічній взаємодії компонентів газу з урахуванням їх пайового вмісту.

Окислювально-відновний потенціал газового потоку визначається перевищенням стехіометричного співвідношення за вмістом компонентів з окислювальною або відновною характеристикою.

### 4.5.1 Розрахунок швидкостей газового потоку

Склад газового потоку складається з кисню, пропана і продуктів їх хімічної взаємодії:



З рівняння (4.37) виходить, що на окислення 52 г пропана необхідно витратити 160 г кисню. В результаті реакції виходить 132 г  $\text{CO}_2$  і 80 г пари води.

Стехіометричне співвідношення  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{O}_2$  в об'ємних витратах складе:

$$\frac{Q_{\text{C}_3\text{H}_8}}{Q_{\text{O}_2}} = 0,2. \quad (4.38)$$

Вважаючи, що при температурі згорання пропана в середовищі кисню, пари води досить близькі до ідеального газу, можна отримати:

$$Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{C}_3\text{H}_8} + Q_{\text{O}_2} = 6Q_{\text{C}_3\text{H}_8}. \quad (4.39)$$

В результаті температурного розширення при горінні (4.37) відбувається збільшення об'єму продуктів реакції :

$$Q_{\text{CO}_2}^T = Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.40)$$

де  $T_1$  - температура подачі  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{O}_2$  в пальник;  
 $T_2$  - температура полум'я.

Технічні характеристики пальника забезпечують температуру згорання  $\text{C}_3\text{H}_8$  в середовищі  $\text{O}_2$ :

$$T = 2170 \text{ К}. \quad (4.41)$$

З обліком (4.39) і (4.41) по формулі (4.40) і визначиться об'ємний потік продуктів згорання по реакції (4.37):

$$Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}^T = 6Q_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{2170}{293} = 44,5 \cdot Q_{\text{C}_3\text{H}_8}. \quad (4.42)$$

Відновний потенціал газового потоку визначається надлишковим вмістом  $\text{C}_3\text{H}_8$  по відношенню до стехіометричного складу. В цьому випадку об'ємна витрата  $\text{C}_3\text{H}_8$  в продуктах реакції (4.37) визначиться за формулою:

$$Q_{C_3H_8}^{on} = \left( Q_{C_3H_8} - \frac{1}{5} \cdot Q_{O_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.43)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції визначиться за формулою:

$$Q_{np.v}^T = \left( \frac{162}{30} \cdot Q_{O_2} + Q_{C_3H_8} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.44)$$

Лінійна швидкість продуктів реакції окислення пропана в середовищі кисню в умовах відновного полум'я визначиться за формулою:

$$V_{np}^B = \frac{Q_{np}^T}{S}, \quad (4.45)$$

де  $S$  - площа поперечного перерізу витікання продуктів реакції.

Окислювальний потенціал газового потоку визначається надлишковим вмістом  $O_2$  по відношенню до стехіометричного значення.

В цьому випадку об'ємна витрата  $O_2$  визначиться за формулою:

$$Q_{O_2}^{on} = \left( Q_{O_2} - \frac{1}{5} \cdot Q_{C_3H_8} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.46)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції в умовах окислювального потенціалу визначиться за формулою:

$$Q_{np.O_2}^T = \left( \frac{64}{30} \cdot Q_{C_3H_8} + Q_{O_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.47)$$

Лінійна швидкість потоку в умовах окислювального полум'я визначиться за формулою:

$$V_{np}^O = \frac{Q_{np,O_2}^T}{S}. \quad (4.48)$$

Співвідношення (4.43) визначає потужність відновного потенціалу, а співвідношення (4.46) - потужність окислювального потенціалу.

Відносний відновний потенціал визначиться за формулою:

$$N_{C_3H_8}^B = \frac{Q_{C_3H_8} - \frac{1}{5} Q_{O_2}}{\frac{162}{30} Q_{O_2} + Q_{C_3H_8}} \quad (4.49)$$

Відносний окислювальний потенціал визначиться за формулою:

$$N_{O_2}^O = \frac{Q_{O_2} - \frac{1}{5} Q_{C_3H_8}}{\frac{64}{30} Q_{C_3H_8} + Q_{O_2}} \quad (4.50)$$

На рис. 4.14 представлено витрати кисню і пропану для різних значень потенціалу відновного.

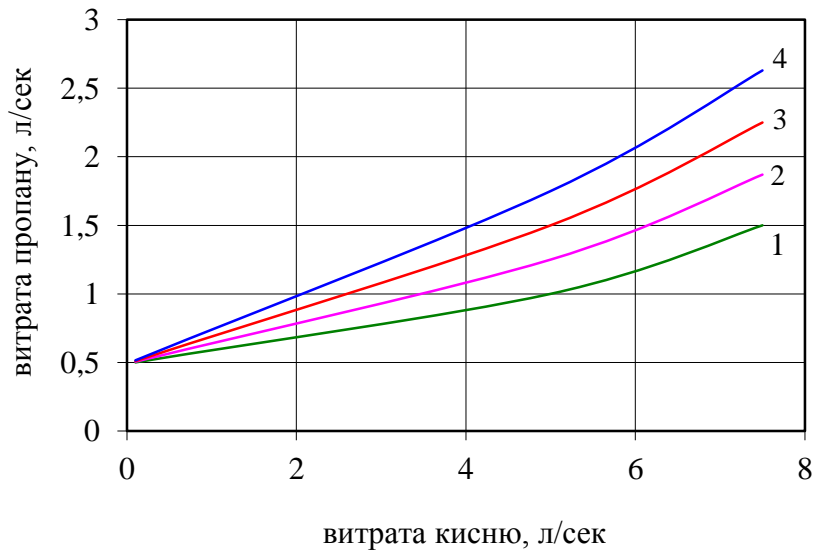


Рисунок 4.14 - Витрати кисню і пропану для різних значень відновного потенціалу (1 –  $N^B = 0$ ; 2 –  $N^B = 0,05$ ; 3 –  $N^B = 0,10$ ; 4 –  $N^B = 0,15$ )

На рис. 4.15 представлено витрати пропану і кисню для різних значень окислювального потенціалу

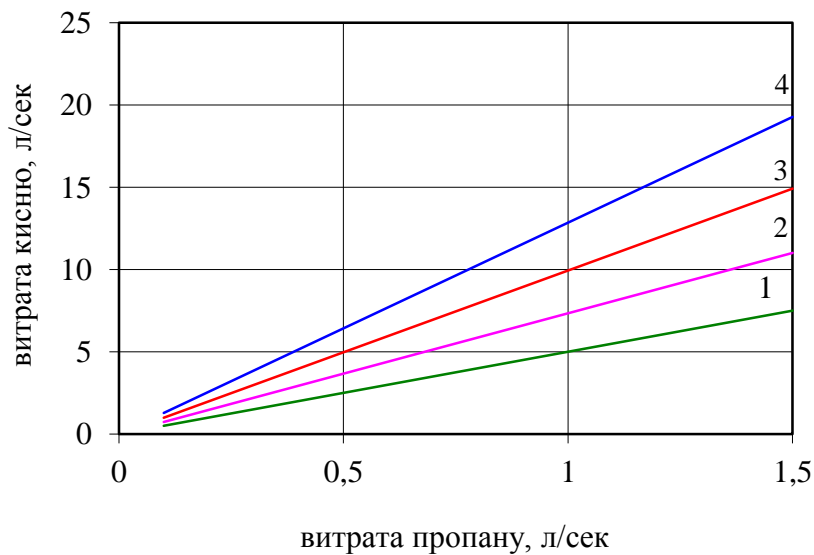
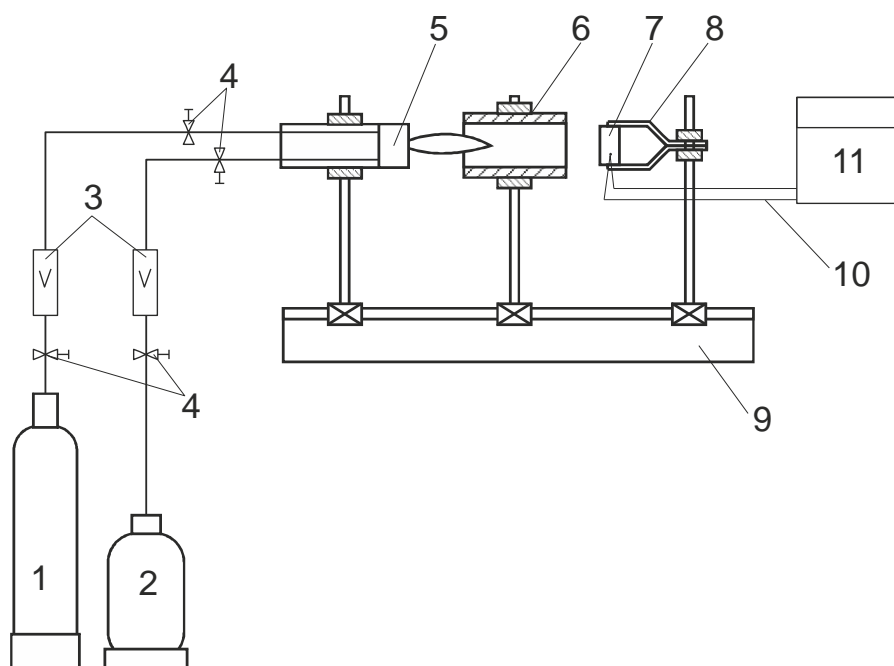


Рисунок 4.15 - Витрати пропану і кисню для різних значень окислювального потенціалу (1 –  $N^O = 0$ ; 2 –  $N^O = 0,05$ ; 3 –  $N^O = 0,10$ ; 4 –  $N^O = 0,15$ )

#### 4.5.2 Обладнання для проведення експериментального дослідження

Схема установки для експериментального визначення величини зносу у високотемпературних потоках газу представлена на рис. 4.16

Установка працює таким чином. На редукторах балонів з киснем і пропаном встановлюється робочий тиск. Відкривається вентиль 4 (рис. 4.16) перед ротаметром пропана, а вентилем 4 після ротаметра встановлюється витрата пропана на рівні 0,1 л/с і підпалюється факел на пальнику 5. Потім встановлюється вибрана витрата пропана і встановлюється витрата кисню, відповідна вибраному відносному відновному потенціалу (рис. 4.14) або відносному окислювальному потенціалу (рис. 4.15).



- 1 - балон з киснем;
- 2 - балон з пропаном;
- 3 - ротаметри;
- 4 - вентилі;
- 5 - пальник;

- 6 - керамічний екран;
- 7 - зразок;
- 8 - фіксатор зразка;
- 9 - основа;
- 10 - термопара ВР5/20;
- 11 - КСП- 10.

Рисунок 4.16 - Схема установки для визначення зносу термокавітаційного у високотемпературних потоках газу

У фіксаторі 8 (рис. 4.16) встановлюється зразок досліджуваного матеріалу 7. Зразок поміщається на заданій відстані від зрізу керамічного екрану. Із зворотного боку зразка фіксується термопара, підключена до приладу КСП, що записує температуру, - 10 (поз. 11, рис. 4.16).

### 4.5.3 Проведення дослідження

Зразки досліджуваного матеріалу виготовляються у вигляді прямокутника з розмірами  $(30 \pm 5) \times (45 \pm 5)$  і завтовшки, відповідною досліджуваного матеріалу.

Із зворотного боку зразка формується отвір під установку термопари діаметром  $5 \pm 1$  мм завглибшки  $3 \pm 1$  мм.

Геометричні розміри зразка вимірюються з точністю 0,1 мм. Визначається маса зразка з точністю  $0,05 \pm 0,01$  г. Замірні характеристики заносяться в журнал випробувань.

Виготовляється не менше трьох зразків для визначення зносу термокавітаційного для кожного режиму, що задається призначенням відносним потенціалом окислювального або відновного типу і заданою витратою пропана і визначеним по графіках рис. 4.14 і рис. 4.15 витратою кисню.

Тривалість режиму досвіду складає 60 секунд для кожного міліметра товщини зразка. Швидкість потоку гарячих газів визначається по формулах (4.48) або (4.50).

Після закінчення режиму зразок витягається з фіксатора 8 (рис. 4.16) і охолоджується в ексикаторі в середовищі аргону.

Після охолодження зразок зважується і вимірюються його геометричні параметри.

Масовий термокавітаційний знос визначається за формулою:

$$I_M = \frac{m_o - m_k}{F \cdot \tau}, \quad (4.51)$$

де  $I_M$  - масовий знос, г/мм<sup>2</sup>·с;  
 $m_o, m_k$  - маса зразка до і після випробувань, г;  
 $F$  - площа зразка, мм<sup>2</sup>;  
 $\tau$  - тривалість режиму, с.

Лінійний знос визначається за формулою:

$$I_L = \frac{I_M}{\rho}, \quad (4.52)$$

де  $I_L$  - лінійний знос, мм/с;  
 $\rho$  - щільність матеріалу, г/мм<sup>3</sup>.

Візуально виробляється фактографічний аналіз зношеної поверхні.



## 5 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БЕЗКИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ

### 5.1 Термодинаміка високотемпературних матеріалів на основі інтерметалідів

Під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполучень, зокрема інтерметалідів, методом саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), дедалі більшого значення набуває термодинамічний аналіз, насамперед визначення максимальних адіабатичних температур процесу і термодинамічних властивостей [5.1].

Опубліковано значну кількість даних щодо термодинамічного аналізу реакцій утворення карбідів, силіцидів, боридів та інших сполучень [5.2-5.4]. Проте бракує таких відомостей для інтерметалідів. Це обумовлено відсутністю к довідковій літературі даних про їх термодинамічні властивості, зокрема, теплоємність та ентропію. В той же час відомі різні емпіричні і напівемпіричні методи оцінки перерахованих величин [5.5, 5.6]. Тому безперечний інтерес представляє виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів з використанням таких методів, що дозволяють з достатньою мірою оцінювати невідомі величини.

Дана робота присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які можливі під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, розглядаючи цю процедуру як метод, котрий дозволяє оцінити найбільш вірогідні хімічні перетворення, що сприяє з'ясуванню механізму протікання й утворення інтерметалідних сплавів.

На фазовій діаграмі бінарної металеві системи «нікель-алюміній» має місце існування п'яти хімічних сполучень між цими елементами (рис. 5.1):  $NiAl_3$  ( $\epsilon$ -фаза),  $Ni_2Al_3$  ( $\delta$ -фаза),  $NiAl$  ( $\beta$ -фаза),  $Ni_5Al_3$  і  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза).

З алюмінідів нікелю найбільший інтерес представляє фаза  $\beta$ -NiAl. Зазначена фаза володіє кращим поєднанням жаростійкості та механічних властивостей, а також характеризується значною областю гомогенності, що дозволяє в широких межах варіювати склад інтерметалідного сплаву та може бути вибраною як основа для нікель-алюмінієвих сплавів.

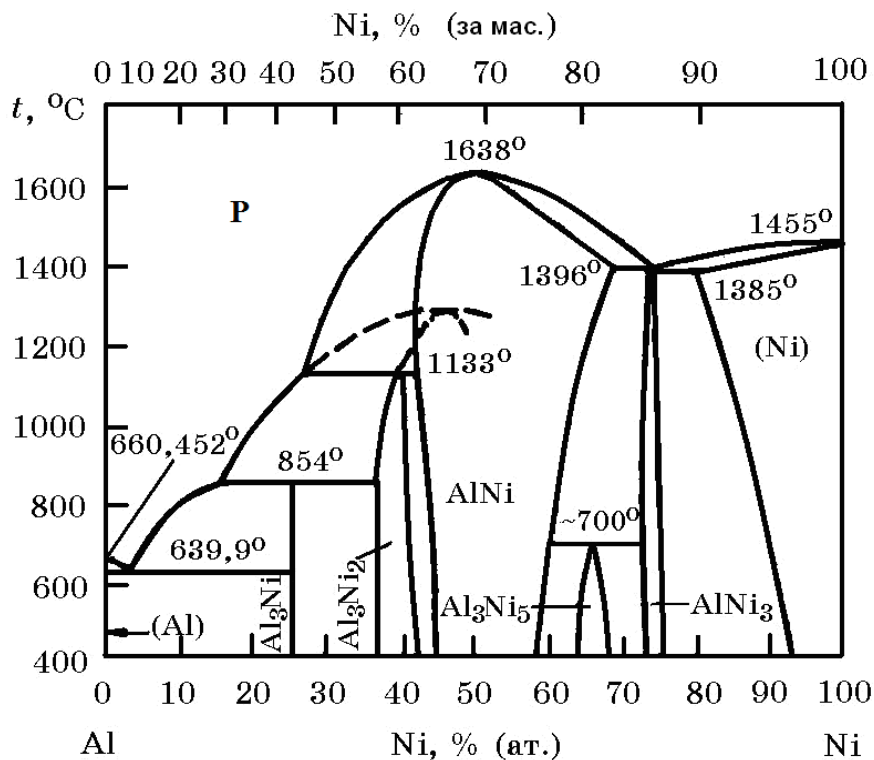


Рисунок 5.1– Діаграма стану системи «нікель-алюміній»

Для з'ясування механізму утворення нікель-алюмінієвих сплавів за умов СВС слід розрахувати адіабатичну температуру реакцій утворення інтерметалідних їх термодинамічні властивості. Температури СВС-процесів, зазвичай, розраховують у припущенні адіабатичності, тобто відсутності теплових втрат із зони реакції, для випадку повного перетворення реагентів на кінцеві продукти. При цьому повинна виконуватися рівність ентальпії вихідних речовин за початкової температури  $T_0$  та кінцевих продуктів за  $T_{ad}$  [57]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = \Delta H = Q_x, \quad (5.1)$$

де  $T_{\dot{a}\dot{a}}$ ,  $T_0$  – адіабатична та початкова температури реакцій, відповідно;  $Q_x$  – тепловий ефект реакції. Дані підсумовуються щодо всіх продуктів реакції.

Якщо утворюється один продукт, рівняння (5.1) приймає вигляд [5.7]:

$$\int_{T_0}^{T_{\dot{a}\dot{a}}} C_p(T) dT = Q - \mu \cdot L, \quad (5.2)$$

де  $C_p(T)$  – теплоємність;

$Q$ ,  $L$  – теплота утворення та теплота плавлення продукту, відповідно;

$\mu$  – доля високотемпературної (рідкої) фази у продукті синтезу:

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{якщо } T_{\dot{a}\dot{a}} < T_{\dot{r}\dot{e}} \\ 1 & \text{якщо } T_{\dot{a}\dot{a}} > T_{\dot{r}\dot{e}} \end{cases}. \quad (5.3)$$

Якщо  $T_{\dot{a}\dot{a}} = T_{\dot{r}\dot{e}}$ , то  $0 < \mu < 1$ . Частку високотемпературної фази для випадку  $T_{\dot{a}\dot{a}} = T_{\dot{r}\dot{e}}$  можна визначити за формулою [5.1]:

$$\mu = \frac{Q - \bar{c} \cdot (T_{\dot{r}\dot{e}} - T_0)}{L}, \quad (5.4)$$

де  $\bar{c}$  – теплоємність продуктів реакції, усереднена щодо температурного діапазону  $T_0 \dots T_{\dot{a}\dot{a}}$ .

Таким чином, для розрахунків адіабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполучень  $\Delta H_{298}$ , температурні залежності їх теплоємності  $C_p(T)$ , а також теплоту плавлення  $L$ .

Найбільші складнощі під час термодинамічного аналізу виникають у зв'язку з невивченістю температурних залежностей теплоємності сполучень, що утворюються. Теплоту утворення значної кількості цих сполучень наведено у в довідковій літературі [5.8,5.9]. Для отримання рівнянь щодо визначення

теплоємності, тобто визначення коефіцієнтів рівняння  $C_p(T) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}T + a_2 \cdot 10^5 T^{-2}$ , використовували результати роботи [5.7], де коефіцієнти рівняння розраховано напівемпіричним методом Ландія. Температури плавлення та поліморфних перетворень визначали з діаграми стану. Відсутні значення ентропії інтерметалідів, що утворюються, розраховували за формулою Істмена [5.7]:

$$S_{298}^0 = R \cdot (1,5 \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - 1,5 \ln T_{i\bar{e}}) + a, \quad (5.5)$$

де  $A_{cp}$  – молекулярна маса сполучення, що віднесена до атомів у ньому;

$V_{cp}$  – середній атомний об'єм;

$T_{i\bar{e}}$  – абсолютна температура плавлення сполучення;

$a$  – константа, що дорівнює  $a = 52,3$  Дж/(моль·К).

За рівнянням теплоємності та довідковими даним про теплоту утворення виконували розрахунок  $T_{\bar{a}\bar{a}}$  згідно співвідношенням (5.2). Спочатку обчислювали тепловий ефект за формулою [5.7]:

$$\Delta H(T_{i\bar{e}}) = \int_{\bar{a}\bar{a}}^{i\bar{e}} \tilde{N}_p(T) dT \quad (5.6)$$

та порівнювали його із  $Q$ .

За  $\Delta H(T_{i\bar{e}}) > Q$  адіабатична температура  $T_{\bar{a}\bar{a}}$  була менше температури плавлення продукту  $T_{i\bar{e}}$  та її значення знаходили з рівняння (5.2). Якщо  $\Delta H(T_{i\bar{e}}) < Q$ , то  $\bar{a}\bar{a} \geq T_{i\bar{e}}$  і необхідно враховувати плавлення продукту, що утворюється [5.1].

Результати розрахунків адіабатичної температури горіння інтерметалідних сполучень системи «нікель-алюміній» наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1–Адіабатичні температури утворення інтерметалідів *Ni-Al*

Фаза	$T_{ге}$ , К	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$T_{ад}$ , К
<i>NiAl</i>	1911	- 117,570	21,44	1911
<i>Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub></i>	1405	- 288,696	26,85	1405
<i>NiAl<sub>3</sub></i>	1127	- 150,624	25,83	1127
<i>Ni<sub>3</sub>Al</i>	1668	- 152,297	24,85	1566

Термодинамічний аналіз показав, що для більшості інтерметалідних фаз системи «нікель-алюміній» адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення. Ця умова є достатньою для протікання в системі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу за звичайних умов.

Розрахунки ентальпії утворення енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному інтервалі виконано з використанням класичного рівняння ізотерми Вант-Гоффа та довідкових даних щодо стандартних величин ентальпії утворення, ентропії, температурних рядів теплоємності, а також температури і теплових ефектів фазових переходів [5.8-5.10].

Термодинамічні розрахунки стійкості інтерметалідних сполучень, як і інших хімічних сполучень, засновано на використанні рівнянь Гіббса-Гельмгольца, що характеризують залежність змінювання вільній енергії Гіббса від температури [5.10]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (5.7)$$

де  $\Delta G_T$  – вільна енергія Гіббса, кДж/моль;

$T$  – температура, К;

$\Delta H_T^0$  – ентальпія утворення, кДж/моль;

$\Delta S_T^0$  – ентропія, Дж/(моль·К).

У разі протікання в системі  $Me-Al$  реакції утворення інтерметаліду за рівнянням:



стандартна ентальпія утворення й ентропія даної хімічної реакції розраховується таким чином [5.10]:

$$\Delta H_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta H_{298}^0 \text{ і } \delta \text{ і } \dot{a} - \nu_2 \cdot \sum \Delta H_{298}^0 \text{ а } \dot{e} \dot{o} ; \quad (5.9)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta S_{298}^0 \text{ і } \delta \text{ і } \dot{a} - \nu_2 \cdot \sum \Delta S_{298}^0 \text{ а } \dot{e} \dot{o} , \quad (5.10)$$

де  $\nu_1, \nu_2$  – стехіометричні коефіцієнти, відповідно, продуктів реакції та вихідних речовин.

Далі для реакцій утворення сполучення  $Me_xAl_y$  за формулою (5.8) розраховували енергію Гіббса за стандартної температури.

Далі з використанням рівняння Кирхгофа розраховувалися змінювання ентальпії та ентропії інтерметалідів за необхідної температури  $T$  [5.10]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT ; \quad (5.11)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} , \quad (5.12)$$

де  $\Delta \tilde{N}_p$  – змінювання теплоємності залежно від температури, Дж/(моль·К).

Наступним етапом розраховували змінювання енергії Гіббса ( $\Delta G_T$ ) даного інтерметаліду за температури  $T$  [5.10]:

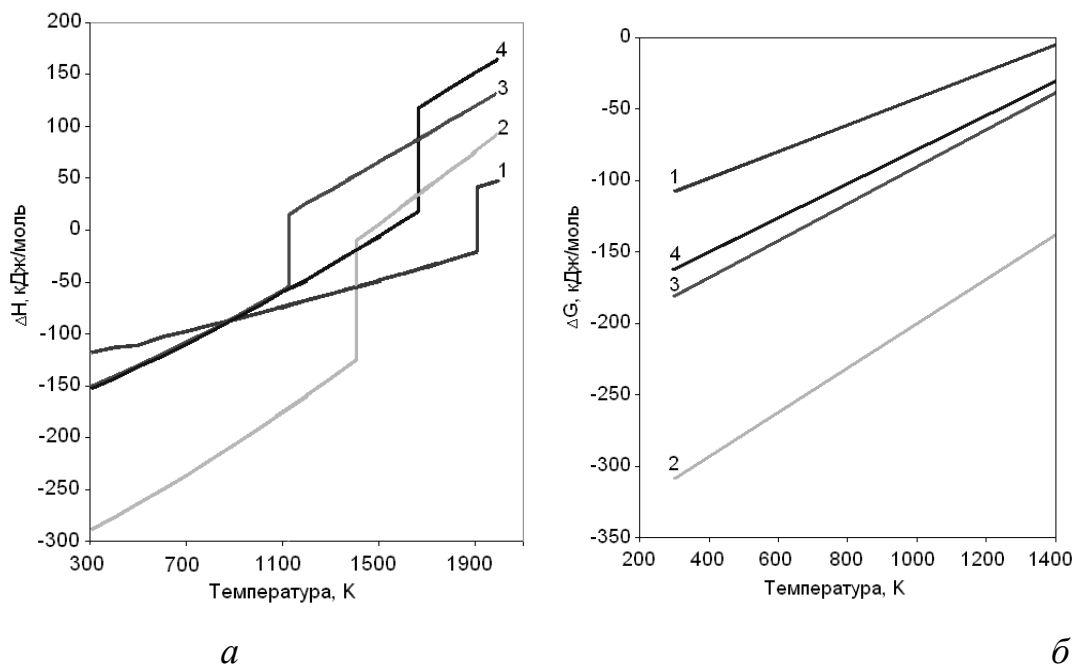
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T . \quad (5.13)$$

Розрахунки виконували у широкому інтервалі температури. Початковою температурою для розрахунків вибрано стандартну температуру 298 К, а кінцевою – максимальну температуру плавлення інтерметаліду ( $T_{i\bar{e}}$ ). Для кожного інтерметалідного сполучення у даному інтервалі температур значення  $\Delta H_T$  і  $\Delta G_T$  розраховували з кроком  $\sim 200$  К. Значення термодинамічних функцій визначали також за температури плавлення алюмінію (933 К). Для деяких сполучень розрахунки виконували з використанням програми «TERRA» [5.11], яка складається з інформаційного фонду, та містить відомості про термодинамічні властивості індивідуальних речовин і комплексу програм, що здійснюють розрахунок параметрів рівноважного стану хімічно реагуючих систем.

Для ряду даних інтерметалідних сполучень у літературних джерелах і програмних продуктах, що використовують, немає початкових даних щодо головних фізико-хімічних величин. Тому для таких сполучень застосовували розглянуті раніше методики наближеного розрахунку термодинамічних характеристик, які адаптовано для інтерметалідів на основі алюмінію.

Результати виконаних розрахунків значень  $\Delta H_T$  і  $\Delta G_T$  у інтервалі температур 298... $T$  для хімічних сполучень, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію (*Ni-Al*) наведено на рис. 2. Розрахунки ентальпії показали, що в інтервалі температур 298... $T_{i\bar{e}}$ , К теплові ефекти розглянутих хімічних реакцій мають значення  $\Delta H_T < 0$  і відповідно реакції відбуваються з виділенням теплоти. Аналізуючи залежність вільної енергії Гіббса від температури, можна зробити висновок про стійкість інтерметалідних сполучень, що утворюються в системі Al-Ni. Кожне сполучення системи характеризуються від'ємним значенням енергії Гіббса. Оцінка зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T$  під час утворення різних алюмінідів з алюмінію та нікелю показала, що у всьому температурному діапазоні найменшою енергією із

стабільних інтерметалідів володіє фаза  $NiAl_3$  (рис. 5.2). Декілька нижчою є  $\Delta G_T$  у метастабільній фазі  $Ni_2Al_3$ , але вона може формуватися тільки через декілька проміжних реакцій трансформації, що термодинамічно мало ймовірно.



*a* – ентропії  $\Delta H_T$ ; *б* – енергії Гіббса  $\Delta G_T$ ; 1 –  $NiAl$ ;  
2 –  $Ni_2Al_3$ ; 3 –  $NiAl_3$ ; 4 –  $Ni_3Al$

Рисунок 5.2 – Результати розрахунків термодинамічних властивостей інтерметалідної системи  $Ni-Al$

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, дозволили припустити наступну послідовність реакцій:





## 5.2 Керамічні матеріали на основі карбідів

### 5.2.1 Безоксидна кераміка

До безоксидної кераміки відносяться матеріали на основі бориду  $ZrB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $TiB_2$ , карбідів  $B_4C$ ,  $SiC$  і деяких перехідних металів, нітриду  $BN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $AlN$ , силіцидів, фосфідів, арсенідів і халькогенідів (окрім оксидів). Кераміки на основі карбідів перехідних металів, що мають структуру хімічних сполук, наприклад  $Fe_3C$ , а також на основі фосфідів, арсенідів і халькогенідів не розглядаються унаслідок обмеженого застосування в сучасній техніці.

Нині найбільш перспективною для конструкційного застосування вважається кераміка на основі  $SiC$ ,  $Si_3N_4$  та  $AlN$  з'єднань з великою часткою ковалентного зв'язку, кристали яких характеризуються значною напругою, внаслідок властивого в їх кристалічній решітці опору спотворенню зв'язків. У таких кристалах переміщення дислокацій ускладнене, тому ці з'єднання зберігають свою міцність до дуже високих температур.

Найбільш доцільним вважається застосування  $SiC$ ,  $Si_3N_4$  і  $AlN$  замість металів в двигунобудуванні. Це пов'язано з тим, що виготовлення проточної частини газотурбінного двигуна (ГТД) з кераміки і підвищення його робочої температури до  $1400^\circ C$  і вище дозволить збільшити ККД з 26 до 45%. При використанні кераміки в дизельному двигуні його можна зробити неохолоджуваним, понизити масу і підвищити економічність.

Доцільність застосування кераміки для двигунобудування пояснюється не лише її високою жароміцністю, але і вищою, в порівнянні з металами, корозійною стійкістю. Застосування кераміки для виготовлення деталей двигунів знижує їх вартість, що обумовлено порівняно низькою вартістю кераміки і зменшує витрату нікелю, кобальту, хрому і інших гостродефіцитних матеріалів.

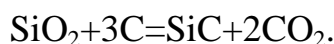
## 5.2.2 Кераміка на основі SiC

Карбід кремнію (карборунд) SiC є єдиним з'єднанням кремнію і вуглецю. У природі цей матеріал зустрічається у край рідко. Карбід кремнію існує в двох модифікаціях, з яких  $\alpha$ -модифікація являється політипною і є складною структурою гексагональної форми. Встановлено близько 20 структур, що відносяться до гексагональної форми карборунда. Перехід  $\beta$ -SiC $\rightarrow$  $\alpha$ -SiC відбувається приблизно при 2100°C. При температурі 2400°C це перетворення відбувається дуже швидко. До температур 1950 – 2000°C утворюється кубічна модифікація, при вищій температурі утворюються гексагональні модифікації. При температурах вище 2600 - 2700°C карбід кремнію переганяється. Кристали карбиду кремнію можуть бути безбарвними, зеленими і чорними. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний. При перевищенні вмісту кремнію SiC стає зеленим, вуглецю - чорним.

Карбідокремнієва кераміка зберігає постійну міцність до високих температур. Температура переходу від крихкого до хрупкопластичного руйнування для неї складає 2000°C. В той же час для самозв'язаного SiC спостерігається падіння міцності при високих температурах. При кімнатній температурі руйнування самозв'язаного SiC транскристалітне і носить характер сколу. При 1050°C характер руйнування стає межкристалітним. Зниження міцності самозв'язаного SiC, що спостерігається при високих температурах, викликане його окисленням. Міцність рекристалізованого SiC зі збільшенням температури не зменшується. Більше того, можливо її збільшення, пов'язане з утворенням шару аморфного SiO<sub>2</sub>, який заліковує дефекти на поверхні і у внутрішніх шарах виробів.

Карборунд стійкий проти дії усіх кислот, за винятком фосфорної і суміші азотної і плавикової. До дії лугів SiC менш стійкий. Встановлено, що карбід кремнію змочується металами групи заліза і марганцем. Самозв'язаний карбід кремнію, який містить вільний кремній, добре взаємодіє із сталлю.

При виготовленні абразивних і вогнетривких виробів з SiC, а також карбідокремнієвих електронагрівачів, початковими матеріалами служать кремнезем (кварцевий пісок) і кокс. Їх нагрівають до високої температури в електричних печах, здійснюючи синтез методом Ачесона:



Навколо нагрівального елементу (керна) виходить зона синтезованого продукту, а за нею - зони кристалів низької чистоти і компонентів, що не прореагували. Отримані в печі продукти розділяють по цих зонах, змізернюють, обробляють і отримують порошок карбиду кремнію загального призначення. Недоліком цих порошоків карбиду кремнію є висока забрудненість домішками, великий вміст діоксиду кремнію, погана спікливість та ін. Подрібнений порошок кремнію відмивають від домішок в суміші неорганічних кислот і направляють на тонке подрібнення в спеціальний вертикальний реактор.

У технології карбідокремнієвої кераміки зазвичай використовують гаряче пресування, реакційне і активоване спікання.

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати матеріали з щільністю близькою до теоретичної і з високими механічними властивостями. Пресування проводять зазвичай в прессформах з графіту або нітриду бору при тисках 10 - 50 МПа і температурах 1700–2000°C.

Висока стабільність кристалічних решіток тугоплавких неметалічних з'єднань, пов'язана з наявністю жорстких спрямованих ковалентних зв'язків, визначає низьку концентрацію і рухливість дефектів ґрат. Цей факт затрудняє протікання процесів масопереносу і ущільнення при твердофазному спіканні.

Враховуючи це, перед пресуванням в кераміку вводять добавки, що активують спікання, або проводять фізичне активування (використовують ультрадисперсні порошки, обробляють їх вибухом для збільшення дефектності, видаляють з поверхні вологу і оксидні шари і так далі).

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати вироби досить простої форми і відносно невеликих розмірів. Отримувати вироби складної форми з високою щільністю можна методом гарячого ізостатичного пресування. Матеріали, отримані методами звичайного і ізостатичного гарячого пресування, близькі за своїми властивостями.

Використовуючи метод активованого спікання вдається спекти відформовані вироби з SiC до щільності понад 90% без додатка тиску. Так отримують матеріали на основі SiC з добавками бору, вуглецю і алюмінію. Завдяки цим добавкам за рахунок утворення дифузійного шару на поверхні часток, їх консолідації і укрупнення при зернограничній дифузії відбувається збільшення площі міжчасткових контактів і усадка.

Для отримання виробів з карбїду кремнію також широко використовується метод реакційного спікання, який дозволяє проводити процес при нижчих температурах і отримувати вироби складної форми. Для отримання так званого "самов'язаного" карбїду кремнію проводять спікання пресувань з SiC і вуглецю у присутності кремнію. При цьому відбувається утворення вторинного SiC і перекристалізація SiC через кремнієвий розплав. У результаті утворюються безпористі матеріали, 5-15% вільного кремнію, що містять, в карбїдокремнієвій матриці. Методом реакційного спікання отримують також кераміку з SiC, сформовану литвом під тиском. При цьому шихту на основі кремнію і інших речовин змішують з розплавленим легкоплавким органічним єднальним (парафіном) до отримання шликерної маси, з якої потім відливають під тиском заготівлю. Потім виріб поміщають в науглерожуюче середовище, в якому спочатку роблять відгін легкоплавкого єднального, а потім наскрізне насичення заготівлі вуглецем при температурі 1100°C. В результаті реакційного спікання утворюються частки карбїду кремнію, які поступово заповнюють початкові пори. Потім слідує спікання при температурі 1300°C. Реакційне спікання є економічним процесом завдяки застосуванню недорогого термічного устаткування, температура спікання знижується з 1600–2000°C до 1100–1300°C.

Метод реакційного спікання використовується у виробництві нагрівальних елементів з карбіду кремнію. Електронагрівні опори з карбіду кремнію є так званими термісторами, тобто матеріали, що міняють свій опір під впливом нагріву або охолодження. Чорний карбід кремнію має високий опір при кімнатній температурі і негативний температурний коефіцієнт опору. Зелений карбід кремнію має низький початковий опір і слабонегативний температурний коефіцієнт, що переходить в позитивний при температурах 500–800°C.

Карбідокремнієві нагрівальні елементи (КНЕ) зазвичай є стрижнем або трубкою, що має середню робочу частину з відносно високим електричним опором (гаряча зона) і вивідні (холодні) кінці з нижчим електроопором, які не нагріваються в процесі експлуатації печі. Такі вивідні кінці потрібні для надійного контакту з живлячою електромережею, а також для оберігання від руйнування стінок печі, в які укладають нагрівальні елементи.

Матеріали на основі карбіду кремнію почали застосовуватися значно раніше, ніж матеріали на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  і  $\text{BN}$ . Вже в 20-і роки використовувалися карбідокремнієві вогнетриви на зв'язці з діоксиду кремнію ( $90\%\text{SiC}+10\%\text{SiO}_2$ ), а в 50-і роки з карбіду кремнію на нитридокремнієвій зв'язці ( $75\%\text{SiC}+25\%\text{Si}_3\text{N}_4$ ) виготовляли сопла ракет. Нині кераміка на основі карбіду кремнію застосовується для виготовлення кілець ущільнювачів для насосів, компресорів, змішувачів, підшипників і гільз для валів, дозуючої і регулюючої арматури для корозійних і абразивних середовищ, деталей двигунів, металопроводов для рідких металів. Розроблені нові композиційні матеріали з карбідокремнієвою матрицею. Вони використовуються в різних областях, наприклад в літакобудуванні і в космонавтиці.

### 5.2.3 Кераміка на основі В<sub>4</sub>С

В<sub>4</sub>С – єдине з'єднання бору з вуглецем. Чорні блискучі кристали, щільність 2,52 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення 2360°С. На повітрі карбід бору стійкий до 1000°С, не реагує з кислотами, але розкладається лугами. По твердості В<sub>4</sub>С (Н<sub>ц</sub>=49 ГПа) поступається лише алмазу і боразону.

Порошок В<sub>4</sub>С отримують прямим синтезом елементів або відновленням оксиду бору В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> вуглецем в електропечі при температурі вище 2000°С. Вироби з В<sub>4</sub>С виготовляють методом гарячого пресування в графітових прес-формах при температурі 2200°С, при цьому випресовку виробів з прес-форм проводять при температурі 700°С.

Кераміка з В<sub>4</sub>С має наступний рівень механічних характеристик:  $\sigma_{\text{изг}}$  до 340 ГПа,  $K_{1c}$  до 4,5 МПа·м<sup>1/2</sup>. Міцність кераміки з В<sub>4</sub>С на повітрі при температурах вище 800°С поступово знижується, а при 1200°С В<sub>4</sub>С практично повністю роззміцнюється. У інертному середовищі міцність і тріщиностійкість гарячепресованого карбіду бору змінюється трохи до 1200°С.

Гарячим пресуванням з В<sub>4</sub>С виготовляють волокни для волочіння дроти, різальні кромки різців і так далі. Карбід бору не утворює гострих різальних ребер при зносі і, отже, не може використовуватися як абразив, окрім порошку для полірування. Абразивоструйні форсунки з В<sub>4</sub>С широко використовуються в суднобудуванні для очищення поверхонь перед фарбуванням, в машинобудівній промисловості для обробки відливаних і зварних з'єднань, в електронній промисловості для обробки поверхні кінескопів. В<sub>4</sub>С використовується також в ядерній техніці як нейтроно поглинаючий матеріал.

## 5.2.4 Технологія виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням

Технологічна схема виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням включає наступні операції:

1. Підготовка початкових матеріалів. Резольна фенолоформальдегідна смола ЛБС-1 з в'язкістю від 70 – 100 с по ВЗ – 246. Кремній марки КР – 00.

Порошок карбіду кремнію (ПКК):

- фракція F40 – 30 %;
- фракція F100 – 50 %;
- фракція F180 – 20 %.

2. Підготовка пресмаси

1) змішування порошку карбіду кремнію ПКК по фракціях.

2) з'єднання сухої шихти з ЛБС - 1 в співвідношенні:

- ПКК – 84 – 3 % вагових;
- ЛБС – 1 – 16 + 3 % вагових.

3. Вакуумна сушка:

- залишковий тиск - 0,01 МПа;
- температура – 60 + 5 °С;
- час витримки – 0,5 часа.

4. Дроблення до розмірів часток, не більше 1,0...1,5 мм.

5. Пряме пресування заготівель в закритих пресформах на пресі з плитами що нагріваються.

1) відбір навішування пресмаси:

$$m_n = 3,1 \cdot V,$$

де  $m_n$  – маса навішування, г;

$V$  – об'єм заготівлі, см<sup>3</sup>;

3,1 – розрахунковий коефіцієнт, г/см<sup>3</sup>.

2) гаряче пресування по режиму:

- питомий тиск – 1,0 МПа;
- нагрів до температури  $70 + 3$  °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до  $2 \pm 0,2$  МПа;
- підйом температури до 90 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до  $3 \pm 2$  МПа;
- підйом температури до 120 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 150 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 170 °С;
- витримка 15 хв. на 1 мм товщини виробу;
- охолодження до температури  $60 \pm 10$  °С;
- розпресування заготовки.

6. Карбонізація заготовки. Довкілля - інертний газ (азот, аргон).

Надмірний тиск не менше 25...35 мм водного стовпа. Температурно-часовий режим:

- нагрів зі швидкістю 20...25 °С/хв до температури 300°С;
- нагрів зі швидкістю 5...6 °С/хв до температури 400°С;
- нагрів зі швидкістю 10...15 °С/хв до температури 500°С;
- нагрів зі швидкістю 15...20 °С/хв до температури 800°С.

7. Ущільнююче просочення. Завантаження в електровакуумну піч.

Для просочення застосовується кремній КР - 00. Витрата КР - 00 150 + 5% від маси заготівлі. Схема завантаження:



- на графітовий піддон завтовшки не менше 30 мм встановлюється заготовка;

- на заготовку встановлюється перфорований графітовий диск з діаметром отворів 5...10 мм;

- на диск укладається навішування КР – 00.

Режим просочення заготовки розплавом КР – 00:

- залишковий тиск 0,01 МПа;

- температура – 1500 °С;

- витримка - 40 хвилин.

Режим карбідізації:

- нагрів до  $1650 \pm 50$  °С;

- витримка - не менше 40 хвилин;

- охолодження з піччю.

8. Контроль якості:

- візуальний огляд;

- контроль щільності гідростатичним зважуванням.

### **5.3 Відпрацювання режимів спікання безкисневої кераміки**

#### **5.3.1 Структурний склад і формування зразків**

Безкиснева кераміка на основі карбідів є непластичним матеріалом. Такі матеріали при високих температурах і надвисокому тиску не мають пластичних деформацій та мають дуже низьку здібність до формування. Характеристики міцності таких пресувань зберігаються тільки за рахунок механічного зчеплення, яке при знятті тиску формування за рахунок зворотної деформації руйнується. Для вирішення поставленого завдання використовують додаткові компоненти, які виконують роль зв'язки - матричного матеріалу.

Для непластичних матеріалів особливе значення надається створенню максимальної щільності у формовці за рахунок раціонального підбору гранулометричного складу порошкової маси.

Проведені дослідження дозволили встановити найбільшу щільність утруски для порошоків карбиду кремнію наступних фракцій:

– 0,2 ... + 0,16 – 13 %

– 0,16 ... + 0,1 – 26 %

– 0,11 ... + 0,063 – 29 %

– 0,063 ... + 0,00 – 24 %

Ізостатичне пресування вибраного гранулометричного складу порошоків карбиду кремнію при тиску до 300 МПа не призвело до їх компактуванню. При тиску в межах 300...400 МПа забезпечується збереження форми пресування, проте при слабких механічних діях вони руйнуються.

При тиску вище 400 МПа створюється значна внутрішня напруга, яка значно перевищує межі міцності механічних зачеплень. В результаті скидання зовнішнього тиску зразки що формуються розсипаються на окремі кругові шайби, заввишки від 2 до 5 мм.

Для отримання формовок стійкої форми було вибрано зв'язуюче - резольний фенолоформальдегідний лак ЛБС. Його особливістю є забезпечувати вуглецевий залишок 60% при термообробці до 1000 °С.

При такій обробці формується вуглецевий залишок, із структурою, що наближається до структури скловуглецю.

Використання в якості зв'язуючого лак ЛБС, було виготовлено три партії зразків із вмістом ЛБС 7%, 9% та 11% вагових.

В межах кожної партії прес-маси було виготовлено по 5...10 зразків під тиском 100, 200, 300, 400 та 500 МПа.

Залежність міцності зразків на стиснення від тиску формування представлена в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Залежність міцності зразків на стиснення від тиску пресування зразків.

№ з/п	Вміст ЛБС, % ваг.	100 МПа	200 МПа	300 МПа	400 МПа	500 МПа
1	7,0	65 ± 5	71 ± 5	72 ± 5	52 ± 8	зруйновані при розпресовці
2	9,0	76 ± 4	82 ± 7	84 ± 5	71 ± 4	зруйновані
3	11,0	70 ± 6	81 ± 6	81 ± 4	69 ± 5	зруйновані

З аналізу табл. 5.2 витікає, що найбільш раціональний тиск пресування в межах 200...250 МПа.

### 5.3.2 Спикання зразків з безкисневої кераміки

Відмінна особливість спикання безкисневої кераміки з зв'язуючим, що містить вуглець, полягає в створенні зовнішньої атмосфери, в якій не допускаються сліди кисню. Як захисне середовище використовували одноатомний газ- аргон, який не створює оксидної форми у присутності вуглецю при високих температурах.

Зразки поміщалися в графітовий тигель з графітовою кришкою і з зовнішнього боку обдувалися аргоном з витратою один літр в секунду. Такий режим повністю виключає можливість попадання в зону спикання кисню з повітря.

З метою оцінки впливу температури на характеристики зразків проведено дослідження, що дозволяє визначити зміни межі міцності на стиснення на визначальних температурних інтервалах.

Зразки із вмістом зв'язуючого 9%, поміщалися в графітові тиглі з графітовими кришками і витягувалися після досягнення заданих температур. Набуті значення меж міцності представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.3 – Зміна межі міцності на стиснення від температури спікання

№ п/п	Температура, °С	Межа міцності на стиснення, МПа	Зміна межі міцності на стиснення, %
1	20	76 ± 4	0
2	300	63 ± 5	-17,0
3	500	70 ± 3	-7,5
4	800	91 ± 3	+12
5	1000	114 ± 4	+15

З аналізу даних табл. 10.2 виходить, що значне зниження меж міцності на стиснення спостерігається в інтервалі 250 - 500 °С. Цей факт обумовлений термохімічними процесами, що відбуваються в об'ємі полімерного матеріалу - лаку ЛБС.

Найбільш значними є процеси деструкції і деполімерізації молекул сітчастого полімеру. Ці процеси найбільш впливові при температурах 350-400 °С і протікають з достатньо низькими швидкостями. При подальшому підвищенні температури відбувається процес структуризації з створенням вуглецевих впорядкованих лінійних структур, наближених до структури скловуглецю.

У кожен режим спікання поміщалося по 2...3 зразка. Режим спікання представлено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Режими спікання

№ з/п	Температура, °С	Швидкість підйому температури, °С/хв.	Час процесу, хв.
1	200	10	20
2	250	5	10
3	250	0	10
4	310	3	20
5	310	0	40
6	340	3	10
7	340	0	40
8	400	3	20
9	400	0	40
10	460	3	20
11	460	0	30
12	520	5	12
13	520	0	20
14	600	10	8
15	600	0	20
16	800	10	30
17	800	0	10
18	1000	15	14
19	1400	20	20
20	1700	20	15
21	100	охолодження з піччю	

На зразках, що піддалися спіканню, визначалася міцність на стиснення. Результати досліджень представлено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Вплив вмісту ЛБС і початкової міцності на властивості зразків

№ з/п	Вміст ЛБС, %	Початкова міцність, МПа	Кінцева міцність, Мпа	Втрата ваги, % ваг.
1	7,0	65 ± 4	76 ± 5	4,0
		71 ± 5	102 ± 4	3,8
		72 ± 5	99 ± 6	3,6
		52 ± 8	61 ± 7	3,5
2	9,0	76 ± 5	101 ± 3	5,1
		81 ± 6	129 ± 7	4,2
		85 ± 4	110 ± 6	3,8
		73 ± 5	88 ± 4	3,4
3	11,0	71 ± 6	98 ± 3	6,3
		80 ± 4	104 ± 5	4,8
		83 ± 5	99 ± 6	4,2
		68 ± 4	75 ± 7	3,7

З даних табл. 5.2 і табл. 5.3 витікає, що по процесу спікання, найбільш раціональним по параметру залишкової міцності є зразки з вмістом лаку ЛБС в межах 9,0 % по масі і питомому тиску 150...200 МПа.

Сучасні економічні умови ставлять енергоємне промислове виробництво України в жорсткі рамки. При стрімкому зростанні вартості енергетичних ресурсів та світовій тенденції проблем забезпечення у необхідному обсязі енергоносіями, пріоритетним завданням для керівників промислових підприємств та представників державної влади є впровадження прогресивних ресурсозберігаючих, енергоефективних технологій та технічних засобів у виробництві.

На підприємствах металургії і машинобудування України широкого поширення набули сучасні нагрівальні печі, які використовують в якості палива природних газ [5.12]. Останні мають ряд певних проблем, обумовлених недоліками конструкцій, що приводить до великих втрат теплової енергії і як наслідок-до зниження енергоефективності установки в цілому [5.13]. Частково це задовольняється зміною конструкції і аеродинамічних характеристик промислового нагрівального пристрою, що є недостатнім. Для подальшого підвищення енергоефективності потрібно направити теплову енергію в місця розташування деталей, використовуючи додаткові способи.

Зважаючи на те, що вартість газу постійно зростає, а оптимізація теплової роботи печей в умовах дефіциту капіталовкладень виявляється економічно доцільнішою, ніж введення в дію додаткових потужностей, підвищення енергоефективності таких газових нагрівальних печей викликає дослідницький інтерес [5.14].

Другим напрямком підвищення енергоефективності є зміна напрямку теплових потоків не за рахунок організації необхідної аеродинаміки, а за рахунок використання електричних полів, але питання впливу електричного поля на процес розподілу температури у нагрівальних печах не достатньо вивчене і залишається відкритим.

На рис. 5.3 представлені варіанти накладення повздовжнього електричного поля і заряду на пальник з можливою зміною їх напрямку і знаку заряду.



Рисунок 5.3 - Вплив електричного поля на позитивно та негативно заряджений пальник.

У варіанті *а* поле створюється негативно зарядженим пальником і позитивним електродом, встановленим в "хвості" полум'я. Таким чином організовується рух позитивних іонів до пальника вниз і електронів вгору.

У варіанті *б* полум'я поширюється від позитивно зарядженого пальника до негативного електроду. В цьому випадку до пальника спрямовується потік електронів, а позитивні іони отримують додаткову кількість руху по ходу потоку.

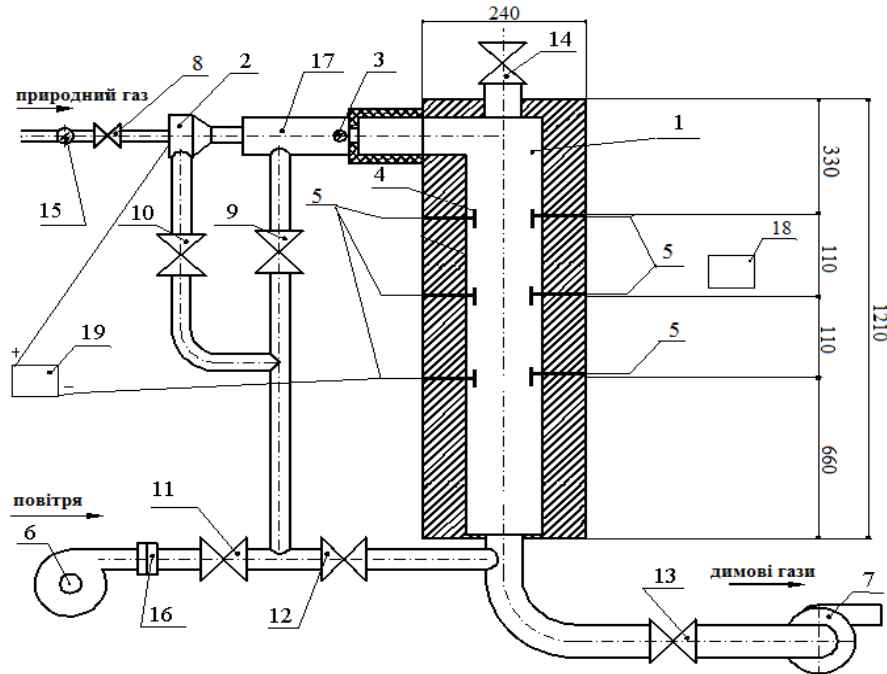
У варіанті *в* пальник має негативний заряд, отже, позитивні іони з об'єму полум'я будуть прямувати до пальника.

У варіанті *г* повинна спостерігатися зворотна картина - до позитивно зарядженого пальника з полум'я спрямується потік електронів [5.15].

Виходячи із вищезазначеного, першочерговою задачею стало експериментальне підтвердження можливості керування тепловими потоками просторовим електричним полем. Для проведення експерименту було використано спеціальну пічну установку, яка включає систему пластин, що знаходяться на різній відстані від пальника і мають можливість переміщення у горизонтальній площині відносно повздовжньої вісі камери. Електрична частина установки дозволяла змінювати робочу напругу заданої полярності на



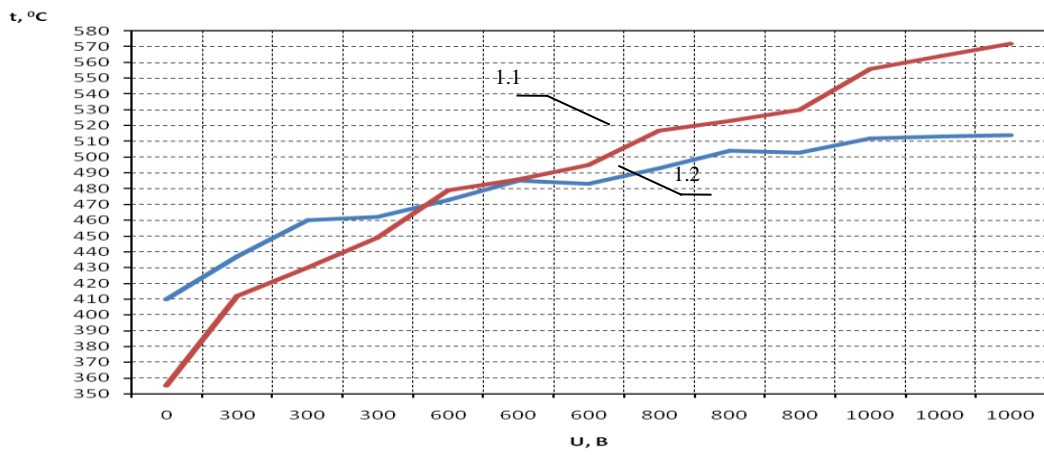
рухомих електродах у широкому діапазоні 0 – 1000 В. Була створена можливість контролювати температури пластин безконтактним способом-лазерним пірометром через спеціально створені вікна. Принципова схема установки наведена на рис. 5.3.



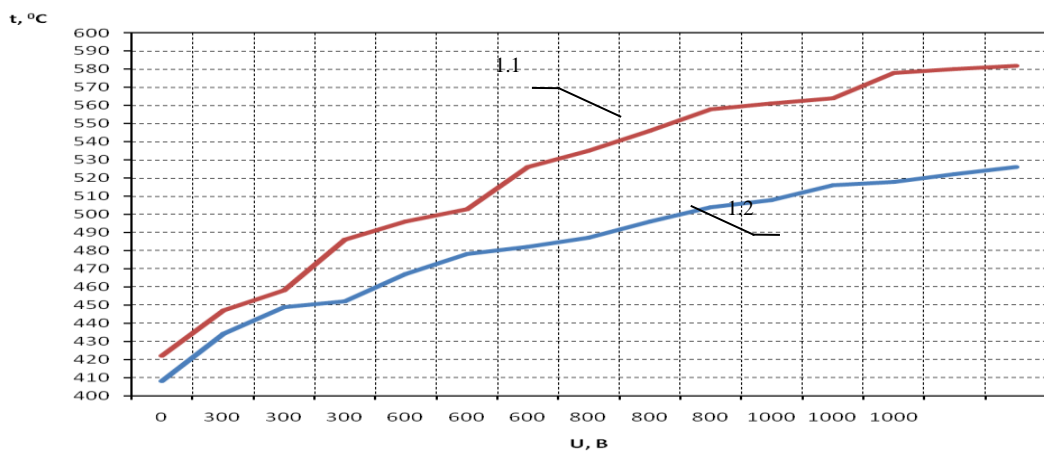
1 – теплоізольована камера печі; 2 – пальник; 3 – електроіскровий запальник; 4 – досліджувана пластина; 5 – електроди; 6 – повітродувка; 7 – димосос; 8 – 14 – арматура регулювання процесом горіння; 15 – газовий лічильник; 16 – вимірювальна діафрагма; 17 – додаткова камера; 18 – прилад вимірювальний безконтактний; 19 – електрична частина

Рисунок 5.3 - Принципова схема установки

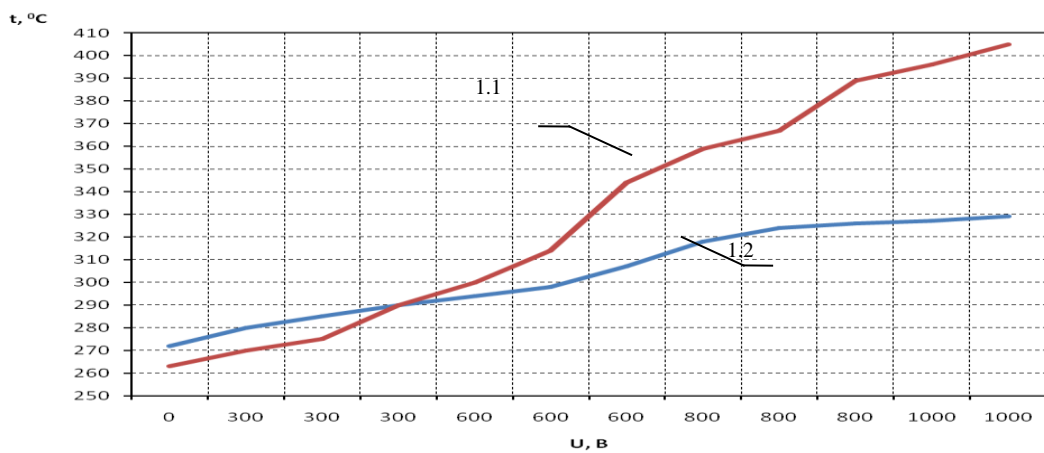
В результаті було набрано достатню кількість статистичних даних залежності температури пластин, на які подано напругу, від величини та полярності останньої, а також визначено динаміку нагріву в певних точках пічного простору, щоб зробити висновки про можливість та ефективність керування тепловими потоками електричними полями [5.16]. Результати дослідження представлено на рис. 5.4.



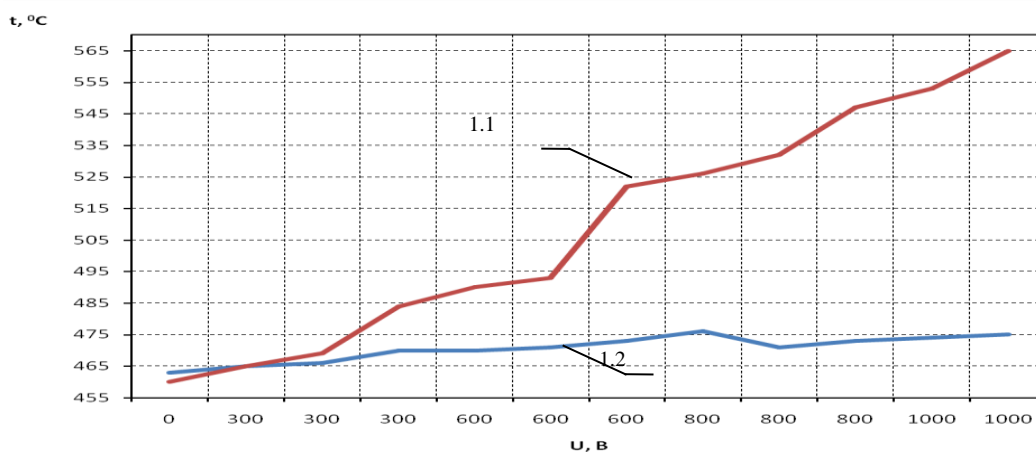
а) верхні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



б) верхні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери



в) нижні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



г) нижні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери

1.1, 1.2 – динаміка зміни температури пластин під потенціалом та без нього, відповідно

Рисунок 5.4 - Залежність температури пластин від величини прикладеної напруги

Як видно з графіків, температури обох ідентично розташованих пластин зростають, але спостерігається різна динаміка нагріву у відповідності з величиною прикладеної напруги. На нижніх пластинах, розташованих ближче до центру печі, спостерігається найбільший ефект (рис. 5.3, з). Це пояснюється тим, що за відсутності електричного поля повздовжня швидкість теплового потоку викликана лише аеродинамічною складовою і буде значною у верхній частині пічного простору, а з подальшим проходженням димових газів по камері печі вона зменшується. Під дією потенціалу з'являється поперечна електрична сила, яка залежить від його величини і змушує заряди певного знаку відхилятися від прямолінійної траєкторії. В результаті такого впливу створюється результуючий вектор швидкості теплового потоку, кут якого по відношенню до пластин найбільший саме в нижній частині пічної установки. А, отже, ефект від запропонованого способу керування тут буде максимально можливим.

Також, з графіків видно, що температури протилежних пластин, які знаходяться під нульовим потенціалом, збільшуються. Це обумовлено тим, що частина зарядів зворотного знаку відштовхуються від пластин, на які було подано потенціал, викликаючи розшарування теплового потоку і побічний нагрів протилежної пластини.

Аналіз проведених досліджень показав, що вплив електричного поля на процес керування теплових потоків є незаперечним і помітний навіть при напругах до 1000 В. Експериментальне підтвердження наведеного явища на теплоенергетичних установках викликало дослідницький інтерес щодо співвідношення обсягів додатково використаної теплоти і витраченої для цього електроенергії.

Виходячи з вищевказаного, управління тепловими потоками просторовим електричним полем сприяє більш ефективному використанню природного газу у нагрівальних установках та дає значну грошову економію.

Таким чином, з сьогоднішніми тарифами на енергоресурси для розглянутої установки економічно доцільно подавати реально можливу для дотримання вимог з електробезпеки напругу у 1000В [5.17].

Запропонований метод використання просторових електричних полів для керування теплових потоків, дослідження якого представлені у цій роботі, може застосовуватися у різних печах для підвищення їх енергоефективності з урахуванням особливостей їх конструкцій.

## 6 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ

### 6.1 Фізико-хімічні основи оксидної кераміки

Алюміній створює велике число оксидів і гідроксидів. Відомі п'ять модифікацій гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$  (байєрит, нордстрандит, гібсит, дойелит і ромбічна модифікація, що утворюється при високому тиску), три модифікації оксогідроксиду алюмінію  $AlOOH$  (беміт, діаспор і ромбічна модифікація, що утворюється при високому тиску), оксогідроксид алюмінію  $5Al_2O_3 \cdot H_2O$  (тодит), і близько десяти модифікацій оксиду алюмінію. Найбільш термодинамічно стабільною модифікацією оксиду алюмінію до температури плавлення є  $\alpha-Al_2O_3$ .

Матеріали на основі оксидів алюмінію широко застосовуються в різних областях сучасної техніки. Порошок, що складається з негранованих часток  $\alpha-Al_2O_3$  ( $\alpha$ -глинозем), застосовується для отримання алюмооксидної кераміки. Алюмооксидна кераміка характеризується високою механічною міцністю, твердістю, зносостійкістю, вогнетривкістю і хімічною інертністю. Чиста або змішана кераміка на основі  $\alpha-Al_2O_3$  застосовується в електронній промисловості (підкладки для мікросхем), електротехніці (термостійкі корпуси і ізолятори), машинобудуванні і хімічній промисловості (різальні інструменти, вогнетриви, конструкційні елементи, свічки запалення та ін., що мелють), як імплантатів в медицині. Якість кераміки визначається характеристиками початкових керамічних порошоків, тому актуальним є завдання ефективних методів їх отримання. Нині порошок  $\alpha-Al_2O_3$  для виробництва кераміки, в основному, отримують термічним розкладанням гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$  з наступним помелом спека, що утворилося  $\alpha-Al_2O_3$ .

Добре ограновані кристали  $\alpha-Al_2O_3$  природного або штучного походження називають корундом. Дрібнокристалічний порошок корунду

застосуються як абразивний матеріал. Основним методом отримання штучного корунду для застосування як абразив являється дугова плавка.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  застосовуються як адсорбент для осушення газів і рідин, в хроматографії, каталізатор для крекінгу нафти, дегідратації спиртів, розкладання  $\text{H}_2\text{S}$ , як носій для каталізаторів.

Інші модифікації оксидів і гідроксидів алюмінію грають роль проміжних продуктів при отриманні алюмооксидних матеріалів на основі  $\alpha$ - і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.1.1 Характеристики алюмінію і його з'єднань

Алюміній є елементом третього періоду III групи періодичної системи і має електронну конфігурацію  $3s^23p^1$ . У з'єднання з киснем алюміній, за рідкісним виключенням, знаходиться в мірі окислення +3, і має координаційні числа 4, 5 (рідко) і 6. [6.1; 6.2, 6.3] Електронну структуру 6-ти координаційного октаедричного атома алюмінію зручно описувати в термінах молекулярних орбіталей. На рис. 6.1 приведена якісна схема молекулярних орбіталей для алюмінію, оточеного шістьма атомами кисню, наприклад, для іона  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Атом алюмінію має наступний набір орбіталей:  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{zx}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ . Атоми кисню розташовуються по осях  $x$ ,  $y$ , і  $z$ . Три орбіталі  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{zx}$  розташовані в просторі між осями координат, тому і не перекриватимуться з  $sp^3$  орбіталями кисню і своєї енергії не змінять (орбіталі  $T_{2g}$ ).

Орбіталь  $3s$  перекриватиметься з шістьма орбіталями кисню, даючи ту, що зв'яже і розпуше орбіталі  $A_{1g}$  і  $A_{1g}^*$ . Зв'язуюча орбіталь  $A_{1g}$  матиме 6 максимумів електронної щільності у напрямку до лігандам. Орбіталі  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$  перекриватимуться з відповідними по напрямку орбіталями кисню, даючи три що зв'язують і три розпушуючі орбіталі  $T_{1u}$  і  $T_{1u}^*$ . Нарешті, орбіталі  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  даватимуть дві що зв'язують і дві розпушуючих орбіталі  $E_g$  і  $E_g^*$ . Всього в системі 12 електронів, які заповнюють усі зв'язуючі орбіталі. Взаємодія

орбіталей кисню з d- орбіталями буде трохи, оскільки вони розташовані далеко один від одного на енергетичній шкалі. Це означає, що основний вклад в  $E_g$  орбіталі вносять орбіталі кисню, а участь d- рівня невелике. Якщо нехтувати вкладом d- рівня, кратність зв'язку Al-O можна вважати рівною 2/3.

Тетраедрично оточений атом алюмінію зручніше описувати в термінах  $sp^3$ - гібридизація. В даному випадку s і p орбіталі близькі по енергії і активно беруть участь в утворенні зв'язків. Кисень в з'єднаннях з алюмінієм знаходиться в  $sp^3$ - гібридизація, тому  $\pi$ - зв'язування між киснем і алюмінієм не відбувається [6.2].

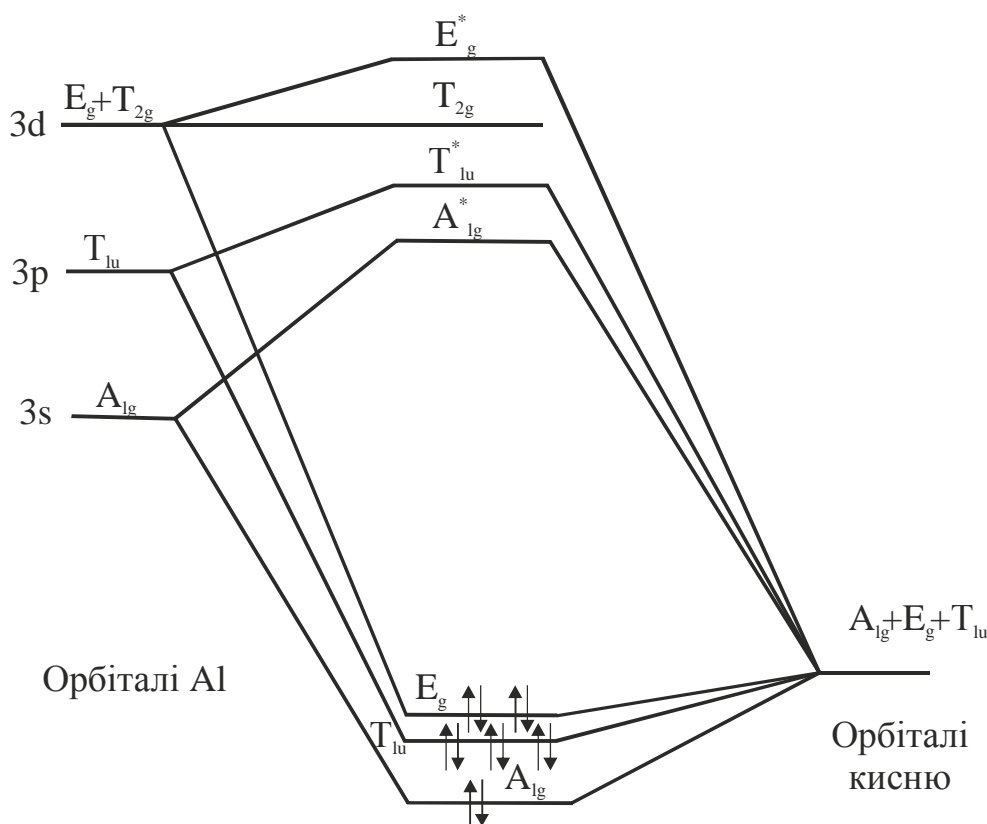


Рисунок 6.1 - Схема молекулярних орбіталей іона  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Алюміній утворює велике число оксидів і гідроксидів. Більшість з них отримані в індивідуальному виді, і для них визначені кристалічні структури і фізико-хімічні властивості. Інші оксиди і гідроксиди утворюються у виді, що погано закристалізовувався або аморфному, і їх структура потребує уточнення. Особливо це стосується перехідних оксидів алюмінію, гідроксидів, що

утворюються при дегідратації, і оксогідроксидів алюмінію. Багато фаз мають нестехіометричний склад і існують в безлічі модифікацій з різною мікроморфологією. Нині питання про точну кількість і індивідуальність окремих фаз в системі  $Al_2O_3-H_2O$  залишається до кінця не вирішеним. Так само зустрічається деяка термінологічна плутанина в назвах фаз [6.3].

Оксиди і гідроксиди алюмінію, що описані в літературі [6.4 - 6.8], систематизовані в таблиці 6.1.

Параметри кристалічних осередків для фаз з відомою структурою приведені на основі даних ICSD [6.4]. У таблиці так само приведені аморфні оксиди і гідроксиди алюмінію і кристалічні фази з невідомою структурою, згадані в [6.5].

Таблиця 6.1 – Відомі оксиди і гідроксиди алюмінію

Найменування і формула	Кристалічна система (сингонія)	Просторова група	Параметри ґрат, Å
$\alpha-Al(OH)_3$ , байєрит	Моноклінна	P121/a1	a=5.062(1), b=8.671(2), c=4.713(1), 90., $\alpha=90.27(3)$
$\beta-Al(OH)_3$ , нордстрандит	Триклинна	P-1	a=8.752(9), b=5.069(5), c=10.244(13) $\alpha=109.326(88)$ , $\beta=97.662(95)$ , $\gamma=88.340(84)$
$\gamma-Al(OH)_3$ , гібсит	Моноклінна	P121/n1	a=8.68, b=5.07, c=9.72, $\alpha=94,57$
$\gamma'-Al(OH)_3$ , дойелит	Триклинна	P-1	a=4.9997(8), b=5.1681(6), c=4.9832(6), $\alpha=97.44(1)$ , $\beta=118.69(1)$ , $\gamma=104.66(1)$
$Al(OH)_3^*$	Орторомбічна	P b c a	a=8.685, b=5.052, c=9.495
$Al_2O_3 - xH_2O$ , гель,	Аморфний		
$\alpha-AlOOH$ , діаспор	Орторомбічна	P b n m	a=4,01, b=9,43, c=2,846
$\gamma-AlOOH$ , бемит	Орторомбічна	C m c m	a=2,85-2,87, b=12,1-12,3, c=3,68-3,76



$\delta$ -AlOOH*	Орторомбічна	P 21 n m	a=4.7134(1), b=4.2241(1), c=2.83252(8)
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O, тодит	Гексагональна	P 6 3 m c	a=5.575, c=8.761
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>34</sub>	Гексагональна	P 63/mmc	a=5.600(1), c=22.702(1)
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , корунд	Ромбоедрична, гексагональна	R-3 c	a=4.76, c=13,00
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетрагон. Кубічна	I 41/a m d F d 3 m	a=5.63, c=7.86. a=7,73-8,60
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , щільна, стаб. LiO <sub>2</sub>	Кубічна	-	a=7.90
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетрагон	P -4 m 2	a=5.599(10), c=23.657(50)
$\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубічна	F d 3 m	a=7.914(2)
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Моноклінна	C 2 / m	a=11.8, b=2.9, c=5.62, $\alpha$ =103,8
$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Моноклінна або гексагональна	-	-
$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетрагон	P n a 21	a=4.8340(1), c=8.3096(2), 8.9353(2)
$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\chi$ )	Гексагональна	P 63 m c	a=5.544(1), c=9.024(1)
$\rho$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Аморфний	-	-
$\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубічна	F m -3 m	a=3,95
$\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Аморфний	-	-

\* - утворюється при високому (20 - 30 ГПа) тиску.

Буквені позначення модифікацій оксидів і гідроксидів алюмінію ґрунтуються на системі, описаній в [6.3], коли ромбічні форми, такі як гібсит або беміт мають позначення  $\gamma$ , а гексагональні форми, байєрит, діаспор і корунд мають позначення  $\alpha$ .

Схема перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію при нагріванні в різних умовах приведена на рис. 6.2.

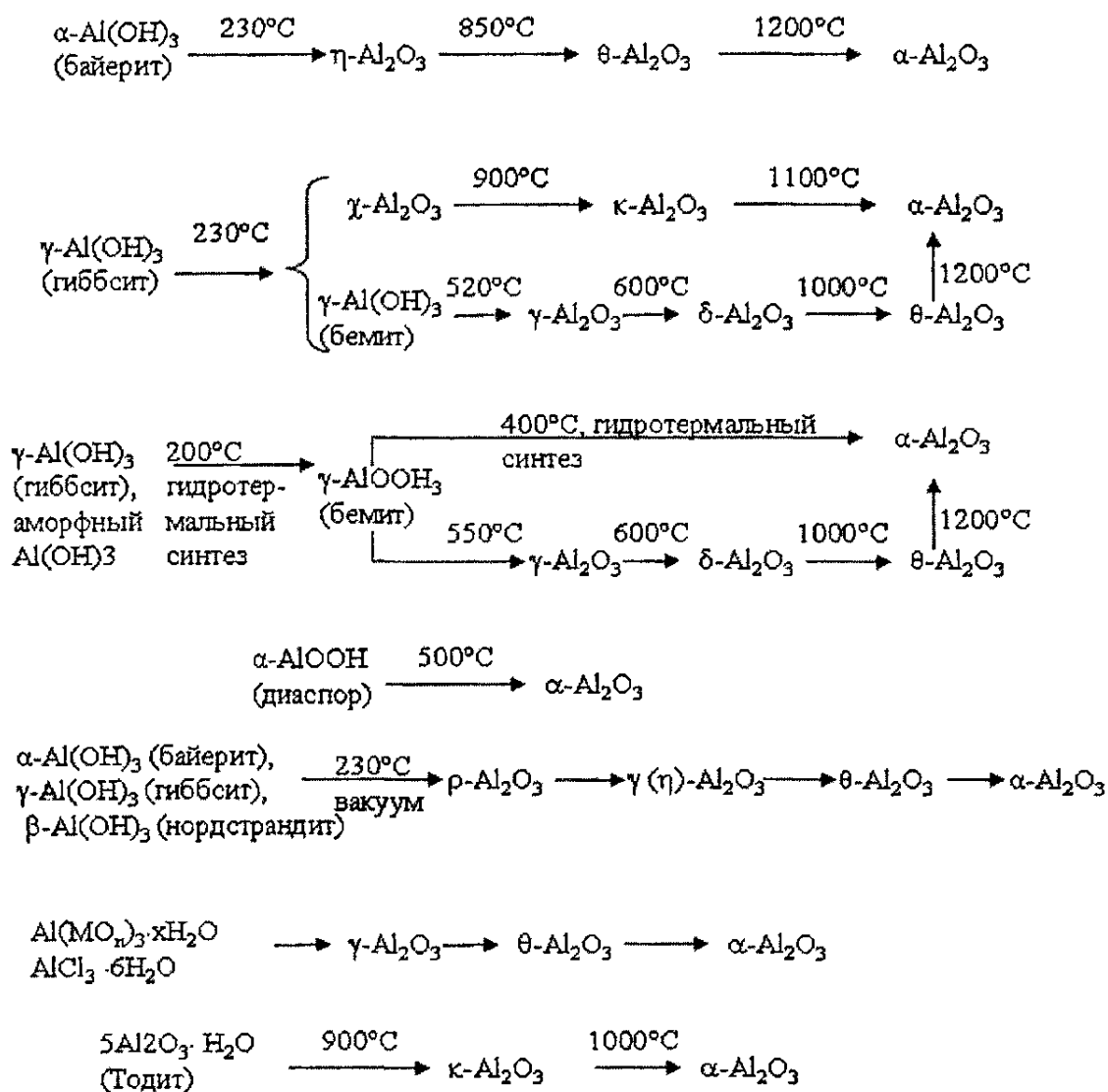


Рисунок 6.2 - Схема взаємних перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію

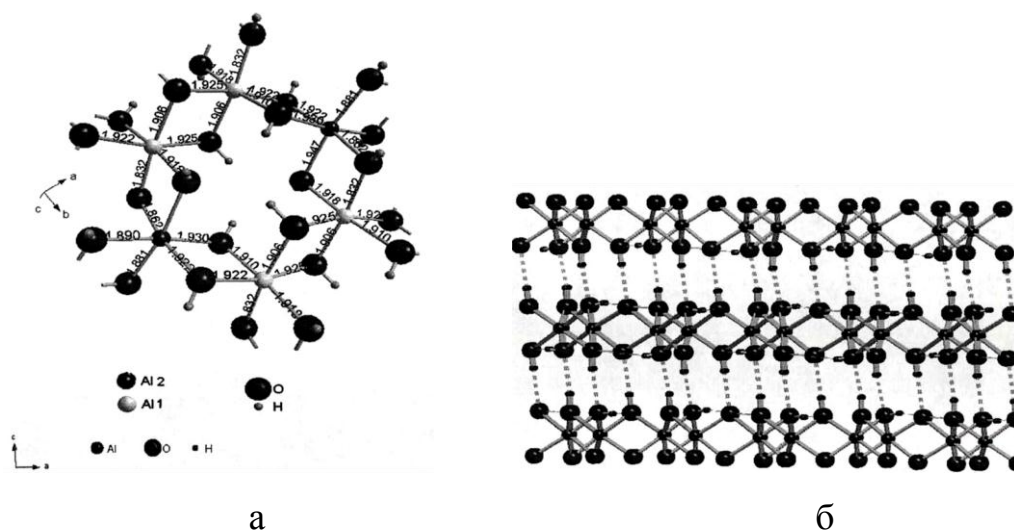
Схема складена на основі даних [6.1; 6.6], і доповнена даними з робіт [6.7; 6.8]. Відмітимо, що перетворення, вказані на схемі, залежать від передісторії зразка, зокрема, від домішкового складу і дисперсності.

### 6.1.2 Структури і властивості гібситу, беміту, $\gamma$ - і $\alpha$ - глинозему

Серед різних оксидів і гідроксидів алюмінію найбільше значення мають гібсит  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , беміт  $\gamma\text{-AlOOH}$ , оксиди  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для класифікації гідроксидів і оксидів алюмінію найчастіше використовуються дані рентгенофазового аналізу.

Гібсит утворюється при осадженні з розчинів алюмінатів і є основною сировиною для виробництва алюмінію. Він має шарувату структуру з моноклінним елементарним осередком. У структурі гібситу присутні два типи октаедричних атомів алюмінію. Міжатомні відстані Al1 - O рівні 1,83; 1,91; 1,91; 1,92; 1,92 и 1,92 Å, відстані Al2 - O : 1,86; 1,88; 1,89; 1,92; 1,93 и 1,95 Å (рис. 6.3а) [6.9]. Кожен атом кисню виявляється координаційно - пов'язаним з двома атомами алюмінію і одним атомом водню, утворюючи мостикові гідроксильні групи (ол- групи). Ол- групи зв'язують між собою алюмо-кисневі октаедри один з одним по ребрах, утворюючи трохи спотворені шестикутні шари (рис. 6.3б). В порівнянні з чотирьох - координаційним атомом кисню, який присутні в структурах беміту і корунду, трьох - координаційний кисень ол- групи дає менш міцне зв'язування алюмо-кисневих октаедрів. Це пояснює вищу лабільність структури гібситу в порівнянні з бемітом або корундом.



а - октаедри  $\text{AlO}_6$ ; б - проекція структури гібситу уздовж осі b

Рисунок 6.3 - Структура гібситу

Пунктирною лінією позначені водневі зв'язки

Шари розташовані один над одним таким чином, що два промовців в міжшаровий простір атома кисню сусідніх шарів виявляється один навпроти одного. Всього в структурі гібситу присутні 6 нееквівалентних ОН- груп, кожна з яких має симетрію  $C_1$ . Три ОН- групи утворюють водневий зв'язок, який орієнтований паралельно площини шару і утворюють короткий внутрішньшаровий водневий зв'язок, коли атом водню пов'язаний з акцепторним атомом кисню свого шару. Інші три ОН- групи утворюють довший водневий зв'язок з атомами кисню сусіднього шару октаедрів. Водневий зв'язок, утворений цими групами, спрямований приблизно перпендикулярно площини шару (рис. 6.4) [6.9]. Довжини водневих зв'язків між шарами в структурі гібситу (відстань кисень - кисень) складають 3,14; 3,05 і 2,99 Å, довжини внутрішньшарових водневих зв'язків складають 2,89; 2,83 і 2,79 Å [6.9].

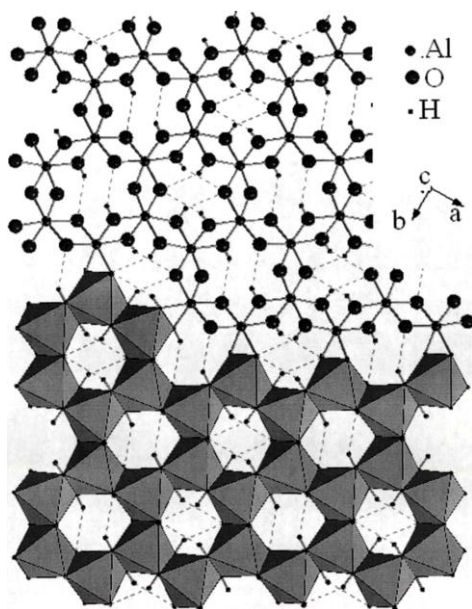


Рисунок 6.4 - Проекція шару гібситу уздовж осі c

Наявність в структурі гібситу шести нееквівалентних ОН- груп відбивається в спектрах поглинання гібситу. Три ОН- групи, що утворюють

довші і слабкіші водневі зв'язки між шарами, відповідають вищим частотам цих ОН- груп. Інші ОН- групи утворюють коротші і сильні внутрішньо шарові водневі зв'язки з нижчими частотами. Таким чином, в коливальних спектрах можна виділити дві серії смуг  $\nu(\text{OH})$ : високочастотна серія відповідатиме ОН- групам з внутрішньошаровим водневим зв'язком, а низькочастотна серія - ОН- групам з міжшаровим водневим зв'язком, всього 6 смуг (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Смуги поглинання в ІК- спектрах гібситу

Частота, $\text{см}^{-1}$	Віднесення	Посилання	Частота, $\text{см}^{-1}$	Віднесення	Посилання
3660, 3670	-	[6.12]	1635	$\delta(\text{HOH})$	[6.13]
3617-3622	$\nu(\text{OH})$ Міжшарові ОН- групи	[6.10-6.12]	1562 (слаб)		[6.13]
3520 - 3529		[6.10-6.12]	1100	[6.11]	
3509 (при 12 К)		[6.10]	1059	[6.12]	
3413 - 3463		$\nu(\text{OH})$ Внутр. шарові ОН- групи	[6.10-6.12]	1020 - 1204	$\delta(\text{OH})$
3380 - 3395	[6.10-6.12]		958 - 969	[6.11; 6.12]	
3351 - 3376	[6.10; 6.12]		938, 940	[6.11;4.12]	
3283, 3300	-	[6.12]	914 - 915	$\gamma(\text{OH})$	[6.11; 6.12]
3096	-	[6.12]	860	A1-O	[6.12]
2927 (слаб.)	-	[6.13]	836, 838		[6.11;6.12]
2825 (слаб.,широк.)	-	[6.13]	800, 802		[6.11;6.12]
2356 (слаб.,широк.)	-	[6.13]	743 - 747		[6.11;6.12]

Проте зазвичай в ІК- спектрах спостерігається 4-5 смуг, а шосту смугу на  $3509 \text{ см}^{-1}$  можна зафіксувати при зниженні температури зразка 12 К [6.10]. Окрім валентних коливань структурних ОН- груп на ІК- спектрах гібситу іноді спостерігаються смуги з частотами біля 3660, 3300 и  $3100 \text{ см}^{-1}$ , які, мабуть, мають дефектну або поверхневу природу [6.11; 6.12]. У області низьких частот фіксуються смуги, що відносяться до деформаційних коливань ОН- груп, коливанням пов'язаної води, і коливанням алюмо-кисневого каркасу. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання гібситу за різними літературними

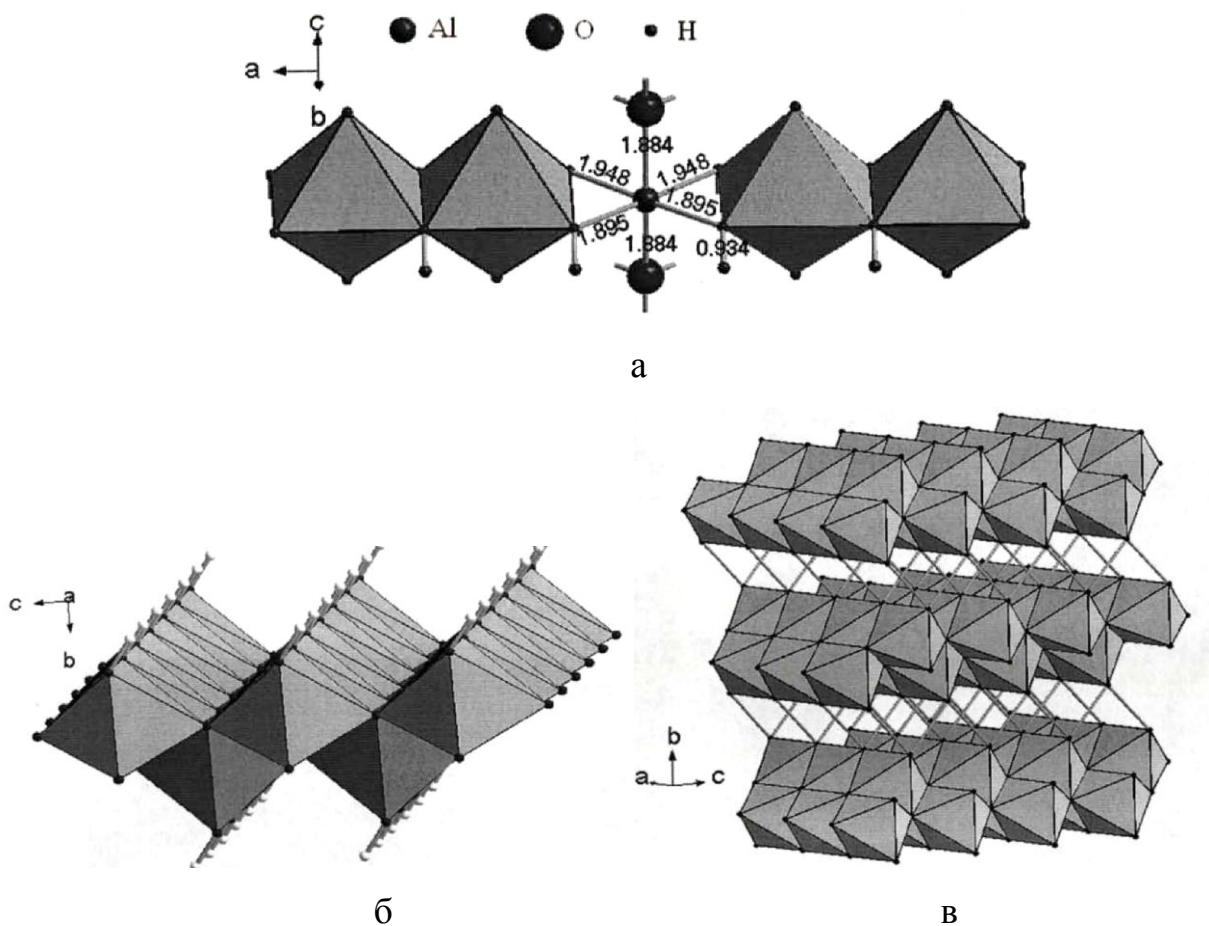
даними систематизовані в табл. 6.2.

Беміт утворюється при гідролізі солей алюмінію в гарячих розчинах, при гідротермальній обробці гідроксидів алюмінію. Він є основним компонентом бокситових руд, які використовуються як сировина при виробництві оксиду алюмінію і металевого алюмінію. Зазвичай беміт знаходиться в дисперсній формі. Методом гідротермального зростання в градієнті температур в розчині  $K_2CO_3$  були вирощені кристали беміту розміром до 2 мм [6.14].

Структура беміту має просторову групу  $Cmcm$  з чотирма формульними одиницями осередок. Атоми кисню утворюють навколо атома алюмінію спотворений октаедр (рис. 6.5а) [6.15]. Відстані Al-O рівні 1,88 Å; 1,96 Å и 1,95 Å (по два зв'язки кожного типу). Алюмо-кисневі октаедри з'єднуються ребрами уздовж площини (101) і вершинами уздовж осі [001], утворюючи подвійні гофровані шари (рис. 6.5б).

Структуру шару можна представити як кубічну щільну упаковку атомів кисню, в половині октаедричних порожнеч яких знаходяться атоми алюмінію. У шарах зовнішній атом кисню координований з атомом водню і двома атомами алюмінію, утворюючи, як і в гібситі, ол- групи. Усередині шару кожен атом кисню пов'язаний з чотирма атомами алюмінію.

ОН- групи, утворені зовнішніми атомами водню зв'язують алюмо-кисневі шари між собою за допомогою водневих зв'язків (рис. 6.5в). Довжина водневих зв'язків (відстань кисень-кисень) складає 1,7 Å, відстань O-H рівно 0,93 Å. Атоми водню, пов'язані з атомами кисню водневими зв'язками, утворюють зигзагоподібний ланцюг. У елементарному осередку беміту знаходиться вісім позицій, в яких можливе знаходження атомів водню із заселеністю 1/2 [6.15]. Беміт з розмірами кристалів менше 5-10 нм часто називають псевдобемітом [6.16].



а - октаедри  $\text{AlO}_6$ , б - подвійний алюмо-кисневий шар,  
в - структура беміту, показані водневі зв'язки

Рисунок 6.5 - Структура беміту у поліедрах  $\text{AlO}_6$

Проте, недавні дослідження показали, що псевдобеміт і беміт є однією фазою і відрізняються лише розмірами кристалів [6.17].

Теоретико-груповий аналіз передбачає вісім мод коливань зигзагоподібного ланцюга атомів водню, пов'язаних водневими зв'язками. У високочастотній області спектру поглинання беміту спостерігається характерний дублет в області  $3090\text{-}3290\text{ см}^{-1}$ , відповідний симетричній і антисиметричній моді валентних коливань цього ланцюга. При зменшенні розмірів кристалів беміту спостерігається невелике збільшення відстані між алюмо-кисневими шарами, що призводить до зрушення смуг поглинання у бік великих частот. Деформаційні коливання ланцюга атомів водню дають дві

смуги поглинання в області 1050-1150  $\text{см}^{-1}$ . Крім того, в спектрах поглинання беміту спостерігається смуга в області 740  $\text{см}^{-1}$ , відповідна торсіонній моді коливань ланцюга атомів водню, коливання пов'язаної води і коливання алюмо-кисневого каркасу [6.18]. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання беміту за різними літературними даними систематизовані в табл. 6.3.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  утворюється при розкладанні беміту при температурах 450-800  $^{\circ}\text{C}$ . Структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  має ґрати тетрагона, які можна розглядати як дефектні ґрати шпінелі (рис. 6) [6.24].

Таблиця 6.3 –Смуги поглинання в ІК- спектрах беміту

Частота, $\text{см}^{-1}$	Віднесення	Посилання	Частота, $\text{см}^{-1}$	Віднесення	Посилання
3413, 3430	-	[6.11; 6.19]	1034, 1036	-	[6.11; 6.19]
3275-3297	$\nu_{\text{as}}\text{OH}$ (S8)	[6.11; 6.19-6.22]	734-755	$\gamma\text{OH}$ (S <sub>6</sub> )	[6.11; 6.20; 6.21]
3090-3097	$\nu_{\text{s}}\text{OH}$ (S1)	[6.11; 4.19-6.22]	742-775 (слаб.)		[6.20-6.22]
2977, 2931, 2925	Органічні домішки	[6.11; 6.19]	671 (слаб.)	Al-O	[6.20]
2090, 2099 (слаб.)	Составні частоти	[6.20; 6.22]	610-657		[6.11; 6.20 – 6.22]
1970		[6.20; 6.22]	572, 581		[6.20; 6.22]
1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	[6.22]	522-542		[6.11; 6.22]
1135-1162	$\delta\text{S}_{\text{as}}\text{OH}$ (S <sub>4</sub> )	[6.11; 6.19-6.22]	482-492		[6.20 – 6.22]
1066, 1081	$\delta_{\text{s}}\text{OH}$ (S <sub>2</sub> )	[6.11; 6.19-6.22]			



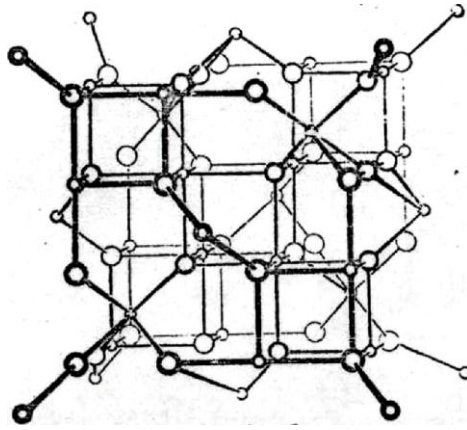


Рисунок 6.6 - Структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  містить структурно пов'язану воду в кількості 1-3 %, яка стабілізує структуру шпінелі. Часто використовується кубічна модель структури  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , розглядається так само моноклінне спотворення ґрат [6.23]. Поліедри алюмінію правильні, відстань Al-O в октаедрах рівно 2,08 Å, у тетраедрах - 1,64 Å (для кубічних ґрат з параметром  $a = 8,08 \text{ Å}$ ).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  є єдиною модифікацією оксиду алюмінію, термодинамічно стійкою в усьому інтервалі температур. Структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приведена на рис. 6.7. Атоми кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, в октаедричних порожнечках якої впорядковано розташовуються атоми алюмінію. Таким чином, кожен атом алюмінію виявляється в оточенні шести атомів кисню, які утворюють спотворений октаедр. Відстані Al-O практично однакові і рівні 1,85 Å. Кожні два таких спотворених октаедра мають загальну грань, і кожна така пара пов'язана загальними ребрами з іншими парами, утворюючи шестичленні кільця. Кисень в такій структурі має координаційне число що дорівнює - 4 [6.25].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  утворюється при прожаренні оксидів, гідроксидів і солей алюмінію при температурах вище 1200 °C.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду, має високу твердість і хімічну інертність - не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. Природний корунд зазвичай забарвлений

в рубіновий або блакитний колір за рахунок домішки  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  [6.1; 6.3].

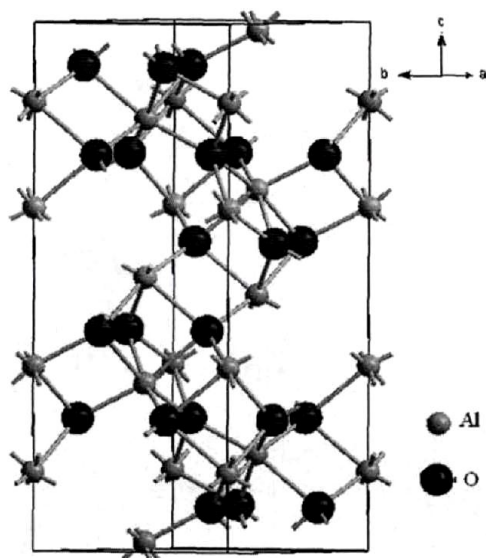


Рисунок 6.7 - Елементарний осередок корунду

Природний або штучний порошок корунду застосовується як абразивний матеріал. Для виготовлення абразивних кругів, в основному, використовується синтетичний електрокорунд. Промисловістю виробляється декілька різновидів електрокорунду. Найбільш поширений нормальний електрокорунд, зміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у якому складає 92-95%. Його отримують плавкою бокситів в суміші з антрацитом або коксом в дугових електропечах. Нормальний електрокорунд застосовують для обробки заготівель з високим опором до розриву.

Дуговою плавкою технічного глинозему отримують білий електрокорунд, що містить 98-99,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Зерна білого електрокорунду мають вищу твердість, ніж у нормального, і їх абразивна здатність вища. Хромистий електрокорунд містить 97-98%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Добавка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  підвищує механічну міцність зерен корунду і забезпечує вищу (на 20-30%) продуктивність при шліфуванні вуглецевої і конструкційної сталі на інтенсивних режимах роботи. Монокорунд (93-97%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) отримують кристалізацією з розплаву сульфїду алюмінію. Зерно монокорунду має високу

механічну міцність і має хорошу здатність до сколювання, що дозволяє зберігати різальну здатність зерна в процесі роботи. Для виготовлення абразивних інструментів застосовується також сферокорунд, що складається з порожнистих сфер.

Основні фізичні властивості гібситу, беміту,  $\gamma$ - глинозему і  $\alpha$ - глинозему приведені в табл. 6.4, [6.1; 6.5].

Таблиця 6.4 – Основні фізичні властивості гібситу, беміту,  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  і  $\alpha$ -  $Al_2O_3$

Характеристики	Гібсит	Беміт	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$
Щільність г/см <sup>3</sup>	2,35-2,42	3,01-3,06	3,29-3,42	3,92-4,02
Показник заломлення, $n_0$ и $n_c$	1,567- 1,587	1,640-1,646 1,654-1,661	1,69- 1,695	1,765- 1,759
Температура плавлення, К	-	-	-	2327±4
Стандартна ентальпія утворення, ккал/моль	-618,7	-471	-397	-400,5
Стандартна ентропія, ккал/(моль·К)	33,5	23,15	12,7	12,17

### 6.1.3 Взаємні перетворення оксидів і гідроксидів алюмінію

Відомі декілька кристалічних модифікацій  $Al(OH)_3$  (див. табл. 6.1). Байєрит ( $\alpha$ ), нордстрандит ( $\beta$ ), дойелит чи триклинний гібсит ( $\gamma'$ ), подібно до описаного моноклінного гібситу ( $\gamma$ ), утворюють шаруваті структури з сітчастих шестикутних шарів, пов'язаних між собою водневими зв'язками. Відмінності між структурами полягають в способі упаковки шарів. Ці модифікації зустрічаються в природі у вигляді відповідних мінералів [4.1]. При тиску 20-30 ГПа утворюється орторомбічна модифікація  $Al(OH)_3$ , структура якого представлена восьмикутними шарами [6.26].

Гідроксиди алюмінію утворюються при нейтралізації солей алюмінію або алюмінатів. Фазовий склад осаду залежить від температури, рН, швидкості осадження і інших умов, часто утворюється суміш різних фаз. Гібсит зазвичай утворюється при повільному осадженні з розчинів алюмінатів двооксидом

вуглецю при 30-75 °С. Збільшення швидкості осадження, зменшення температури або збільшення рН призводить до утворення байериту. Додавання приманок збільшує долю байериту при осадженні гідроксиду алюмінію з лужних розчинів. Осадження солей аміаком або лугами на холоді призводить до утворення аморфного гелю. Нордстрандит може утворюватися в результаті старіння гелю гідроксиду алюмінію в лужних розчинах. Збільшення температури, при якій виробляється осадження, може призводити до утворення беміту [6.3; 6.27].

У процесі зневоднювання і прожарювання структура гідроксидів алюмінію зазначають складних перетворень. Відбувається багаторазова перебудова кристалічних ґрат з виділенням води, ущільненням і зменшенням кількості формульних одиниць ( $Z$ ) на елементарний осередок.

Хід термічного розкладання гібситу залежить від швидкості нагріву, тиску пари води, дисперсності початкового матеріалу і інших умов проведення експерименту. Типові криві розкладання гібситу представлені на рис. 6.8 [6.13] і рис. 6.9 [6.29].

Кількість і положення ендотермічних піків на термограмах залежить від умов проведення експерименту. Найчастіше спостерігається три ендотермічні піки, температурні значення яких складають за різними даними 180-220, 220-420 и 420-580 °С [6.11; 6.13; 6.28; 6.29].

Температурні інтервали протікання термoeфектів і відповідні їм зміни маси зразків свідчать, що на першій стадії дегідратації (180-220 °С) виділяється 0,4-0,5 молів води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації поверхневих шарів гібситу з утворенням аморфного оксиду алюмінію  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При атмосферному тиску вода, що виділяється з поверхневих шарів кристалів гібситу, легко віддаляється із зони реакції і не впливає на її подальше протікання.

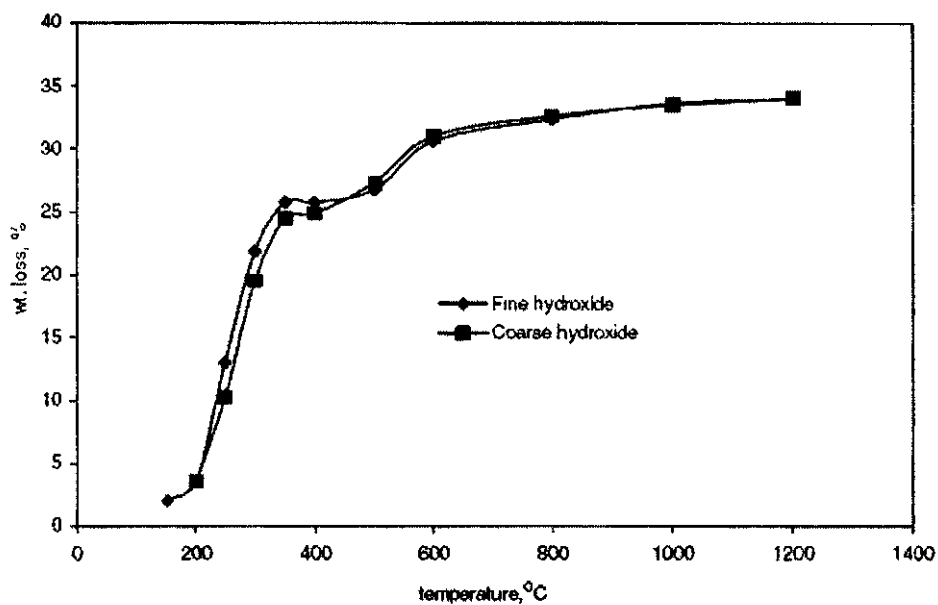


Рисунок 6.8 - Криві втрати ваги для гібситу з дрібним (1,5 мкм) і з великим (~100 мкм) розміром зерна при швидкості нагріву 20 °С/хв

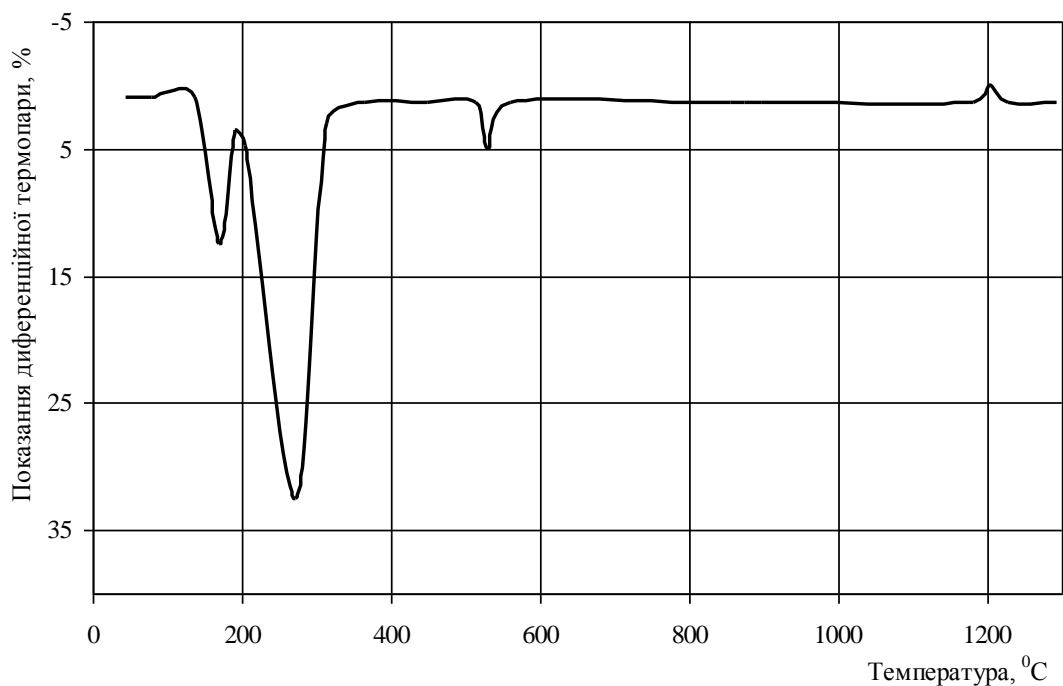


Рисунок 6.9 - Крива ДТА гібситу

На другій стадії (220-420 °С) виділяється 1,8...2,1 моля води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації внутрішніх областей кристалів

гібситу. В результаті дегідратації усередині кристала, що розкладається, створюється підвищений тиск води і реакція йде в умовах, близьких до гідротермальних, що призводить до утворення беміту.

Ендотермічний пік при температурі порядку 420-580 °С відповідає розкладанню беміту. На третій стадії виділяється 0,3-0,5 молів води. Навіть при температурі до 1050 °С в структурі прожареного продукту зберігається до 0,2% води, що, знаходиться у вигляді гідроксильних груп (ОН)<sup>-</sup>.

Така інтерпретація спостережуваних ендотермічних ефектів підтверджується, зокрема, термічним для еманції аналізом використанням міток <sup>228</sup>Th и <sup>224</sup>Ra [6.28].

Зменшення розміру кристалів гібситу і їх механічна активація призводять до зменшення долі беміту в продукті розкладання гібситу. Збільшення швидкості нагріву також збільшує вихід  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мабуть, внаслідок розтріскування кристалів при швидкій дегідратації їх внутрішніх областей. В результаті термічного розкладання порошку гібситу з розміром кристалів близько 1 мкм може бути отриманий  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без домішки беміту [6.24].

При подальшому нагріванні гібситу перетворення що утворилися при температурах до 300 °С беміт і  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протікають в різних, незалежних один від одного напрямках. Беміт при температурі 500-550 °С перетворюється на  $\gamma$ -глинозем. Температура переходу залежить від міри кристалічності беміту. Добре кристалізований автоклавний або природний беміт дегідратується з ендотермічним піком при 540-550 °С. Беміт, що утворився при розкладанні гібситу на повітрі, характеризується декілька меншим значенням температури ендотермічного піку, зазвичай біля 510 °С. Для дрібнокристалічного беміту, наприклад отриманого зол-гель методом, температура ендотермічного піку може знижуватися до 450 °С. Температури переходу беміту в гамма, тета і альфа фази так само зменшуються із зменшенням розміру зерна [6.30; 6.31].

Що утворюється в результаті розкладання беміту  $\gamma$ - глинозем потім перетворюється на  $\delta$ - ,  $\theta$ - і  $\alpha$ - глинозем. Температури, при яких відбуваються

фазові переходи, залежать від передісторії зразка і його характеристик, домішки лужних металів збільшують температури переходів. У багатьох роботах  $\delta$ - глинозем як проміжна фаза взагалі не згадується і говориться про прямий перехід з  $\gamma$ - в  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Зважаючи на слабку кристалічність  $\gamma$ -,  $\delta$ - і  $\theta$ - глинозему їх рентгенограми характеризуються широкими рефлексамі, що накладаються, і високим фоном. Положення основних рефлексів на рентгенограмах  $\delta$ - глинозему близькі до положення ліній на рентгенограмах  $\gamma$ - і  $\theta$ - глинозему. Тому фіксувати присутність наявність  $\delta$ - фази в суміші  $\gamma$ -, і  $\theta$ - фаз скрутно. Утворення  $\theta$ - глинозему відбувається при 800-900 °C [6.24].

$\gamma$ -,  $\delta$ - і  $\theta$ - глинозем разом з іншими оксидами алюмінію, що утворюються при розкладанні різних гідроксидів і солей алюмінію і переходять при високотемпературному прогріванні в  $\alpha$ - глинозем, називають загальним терміном перехідний глинозем. Структури перехідного глинозему засновані на щільних упаковках атомів кисню з впорядкованим розташуванням атомів алюмінію в октаедричних і тетраедрах порожнечках. Переходи між цими оксидами пов'язані з перерозподілом атомів алюмінію в порожнечках кисневої упаковки. Зважаючи на менш щільну упаковку і високу дисперсність вони хімічно активніші в порівнянні з  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Термодинамічно усі вони є метастабільними по відношенню до великокристалічного  $\alpha$ - глинозему. Проте, при збільшенні дисперсності відносна стабільність перехідного глинозему в порівнянні з  $\alpha$ - глиноземом зростає, і  $\gamma$ - глинозем з питомою поверхнею більш 100 м<sup>2</sup>/г стає термодинамічно стабільнішим, ніж і  $\alpha$ - глинозем з такою ж питомою поверхнею (для кімнатної температури) [6.32].

Перехід з гіббсита в беміт, і далі в  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\theta$ - глинозем відбуваються із збереженням форми часток і із спадкоємством кристалографічних осей. Механізм, що пояснює атомарну перебудову при дегідратації гібситу, запропонований в роботі [6.33]. Згідно з цією роботою, утворення фази беміту відбувається шляхом розламування сітчастих шестикутних шарів гібситу по

лініях, що проходять через отвори шестикутної сітки. В результаті утворюються зигзагоподібні ланцюжки з октаедрично-оточених атомів алюмінію. Зшиваючись між собою, зигзагоподібні ланцюжки різних шарів утворюють подвійні алюмо-кисневі шари, що становлять структуру беміту. Утворення  $\gamma$ - глинозему відбувається шляхом зшивання подвійних гофрованих алюмо-кисневих шарів.

Утворення  $\alpha$ - фази з перехідного глинозему вимагає перебудови аніонної підґратки, з чим пов'язана висока температура її утворення. Кінетика утворення  $\alpha$ - глинозему описується рівнянням Аврами-Єрофєєва для зародкоутворення - зростання [6.34]. Зазвичай як температура утворення  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  з  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  вказується 1200 °С, проте при цій температурі утворення  $\alpha$ - фази йде з обмеженою швидкістю і сильно залежить від мікроструктури зразка і наявності домішок,  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходить в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1000-1100 °С [6.8]. Дисперсність порошку знижує температуру переходу, наприклад, спресований порошок  $\gamma$ - глинозему з розміром часток  $\sim 10$  нм при 950 °С за 2 год. повністю перетворювався на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6.35]. Температура екзотермічного піку, відповідна утворенню  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  з продуктів розкладання гібситу складає 1300-1400 °С. Сухий помел гібситу і додавання затравки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволяє понизити температуру переходу 300-400 °С [6.36; 6.37]. Є повідомлення, що наявність домішки заліза, магнію в перехідному глиноземі, а так само присутність  $\text{AlF}_3$  знижує температуру переходу до 900-950 °С [6.38; 6.39].

Оксогідроксид алюмінію ( $5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ), іменований тодитом, зустрічається в природі у вигляді мінералу акдалаїту [6.40]. Він може бути отриманий штучно у вигляді гексагональних пластинок або голок шляхом автоклавної обробки беміту з невеликою кількістю мінералізатора. Його структура була досліджена японськими авторами [6.41; 6.42]. Кристали тодиту в для дослідження структури в роботах [6.41; 6.42] були отримані гідратацією  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  у автоклаві при 20 МПа і 460 °С. Структурно тодит близький до  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$



і при 900 °С відбувається його топотактичний перехід в  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Утворення  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  з продукту розкладання тодиту відбувається при 1000 °С [6.8].

$\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що утворюється при розкладанні гібситу при нагріванні при 500-900 °С кристалізується з утворенням  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким чином, продукт розкладання гібситу при 700-900 °С є суміш  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - и, можливо,  $\delta$ - глинозему [6.1; 6.6; 6.43].

При розкладанні гідроксидів алюмінію у вакуумі при 230 °С утворюється гігроскопічний продукт, що іменується  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Він має аморфну структуру, на рентгенограмі він характеризується єдиним слабким і широким рефлексом в області кутів 29-67° ( $\text{CuK}_\alpha$  - випромінювання) [6.44]. При подальшому прогріванні  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходить в  $\gamma$ - чи в  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , залежно від того, який гідроксид використовувався як прекурсор [6.6].

Враховуючи на температурні інтервали існування, всі модифікації глинозему запропоновано об'єднати в низькотемпературні (зона існування нижче 600 °С) і високотемпературні (вище 600 °С) ряди:

- низькотемпературний ( $\gamma$  - ряд):  $\chi$ ,  $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- високотемпературний ( $\delta$  - ряд):  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Модифікація  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – кінцева стійка високотемпературна форма оксиду алюмінію, що утворюється при прожарюванні вище 1200 °С.

На рис. 6.10 приведена узагальнена схема фазових переходів в гідроксидах і оксидах алюмінію, що відбуваються при термообробці [6.45]. Варто відмітити, що гібсит і байєрит можуть розкладатися при термообробці по двох різних механізмах залежно від розміру кристалітів [6.5, 4.45].

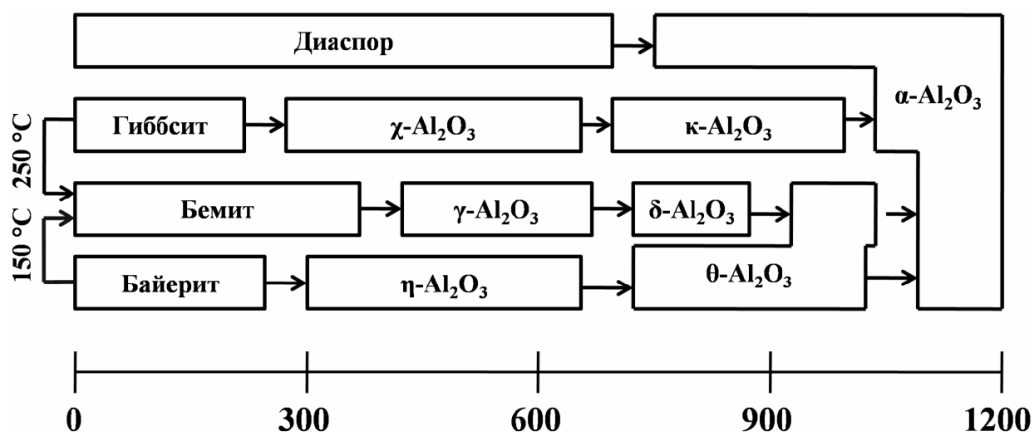


Рисунок 6.10 – Схема фазових переходів гідроксидів і оксидів алюмінію

Найбільш важливе значення при кальцинації мають  $\gamma$  і  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  модифікації, що, в основному, і формують фазовий склад глинозему.

Гама- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Модифікація може бути отримана тільки штучним шляхом. У природних умовах вона не виявлена. Має щільність від  $3200 \text{ кг/м}^3$  (при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $3700 \text{ кг/м}^3$  (при  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Кристали мають кубічну сингонію. У кристалічній структурі  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  завжди міститься кристалізаційна вода у кількості більше  $0,2\%$  (мас.), яка є стабілізатором решітки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Крім води, стабілізують структуру  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катіони Na, Li, K, Cs, Rb, Ca, P, Sn.

Перехід  $\gamma \Rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  може спостерігатися в широкому інтервалі температур з областю існування  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  від  $600$  до  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Гама- $\text{Al}_2\text{O}_3$  дуже активний, має значні гігроскопічні й каталітичні властивості. З підвищенням температури і тривалості високотемпературної витримки активність  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  знижується. Наприклад, при збільшенні температури прожарювання від  $500$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , водопоглинення гама глинозему знижується з  $21$  до  $4\%$ .

Корунд,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Щільність  $3900$ - $4000 \text{ кг/м}^3$ , температура плавлення –  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння -  $3528 \text{ }^\circ\text{C}$ , кристалізується в гексагональній системі. Вид симетрії кристалів – дитригонально-скаленоедричний. Існують природні родовища корунду, а також природні прозорі дорогоцінні різновиди

корунду: лейкосапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), топаз (жовтий), аметист (фіолетовий), смарагд (зелений) і інші.

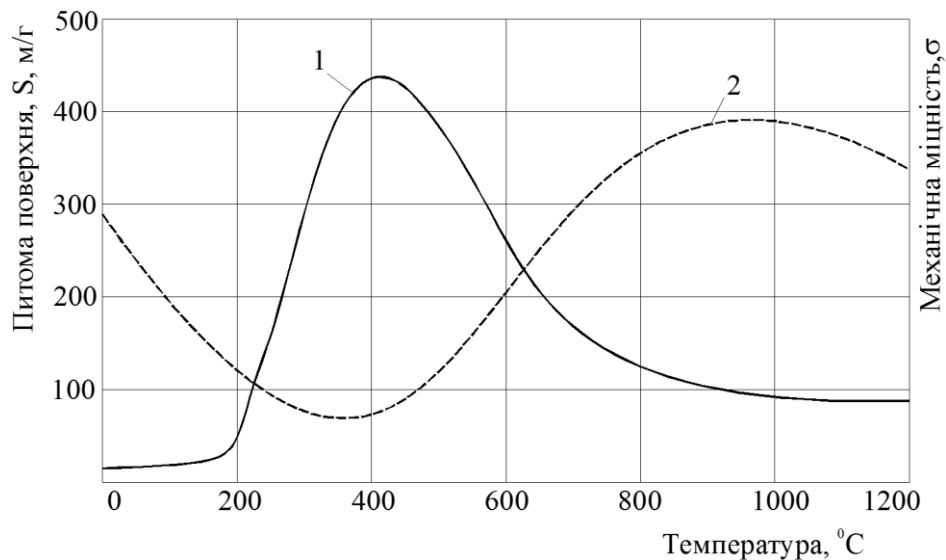
Одержують корунд глибоким прожаренням (1800 °С), плавленням (>2050 °С) чи перекристалізацією глинозему в гідротермальних умовах і температурах вище 400 °С.

#### **6.1.4 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні**

Нагрівання гідроксиду алюмінію супроводжується зміною ряду його основних фізико-механічних і хімічних характеристик: механічної міцності, дисперсного складу і питомої поверхні, істинної щільності матеріалу, його фазового складу, гігроскопічності, абразивних властивостей і хімічної активності.

Крупність і чистота глинозему визначається розмірами часток вихідного гідроксиду алюмінію та вмістом домішок у ньому.

В умовах повільного рівномірного нагрівання (до 8 град/хв.) і відсутності механічних навантажень оксид алюмінію, що утворюється, ізоморфний стосовно вихідного гідроксиду, тобто продукти випалювання здатні зберігати форму вихідних кристалів. У результаті багаторазової перебудови кристалічних ґрат змінюється механічна міцність і питома поверхня глинозему (рис. 6.11).



1 - S; 2 -  $\sigma$

Рисунок 6.11 - Зміна питомої поверхні (S) і міцності ( $\sigma$ ) зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у процесі прожарювання

Різде зростання питомої поверхні починається при 250 °C, у період інтенсивного виділення основної частки гідратної води і початку утворення метастабільних  $\gamma$  і  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ці явища приводять до зниження механічної міцності часток оксиду і супроводжуються появою деякої кількості дрібних фракцій. При завершенні дегідратації (500 °C) питома поверхня зразків знижується, а міцність зростає. Особливий вплив в низькотемпературній області має швидкість нагрівання. При її збільшенні може спостерігатися руйнування і диспергування часток гідроксиду алюмінію аж до повного руйнування за рахунок тиску пари води в об'ємі кристала.

Наступний етап зниження міцності глинозему спостерігається при температурі вище 1100 °C, у період кристалізації  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Велике значення має гігроскопічність глинозему. За даними Т.А. Арлюк, вміст кристалогідратної води в глиноземі, отриманому при 1150-1250 °C і його гігроскопічність зворотно-пропорційні вмісту  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  у зразках, але, в основному, залежать від відкрystalізованості проміжних модифікацій оксиду

алюмінію ( $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ). Наприклад, кількість гігроскопічної води в глиноземі, отриманому при 1250 °С, може зростати через 3-15 діб на 0-4% [6.29].

Крім того, існує модифікація  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яку вірніше назвати хімічною сполукою з лужними чи лужноземельними оксидами. Модифікація  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  має склад  $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (де R – Na, K) чи  $\text{MO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (де M – Ca, Mg). Домішка оксиду натрію гальмує утворення  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сприяє зниженню механічної міцності часток та їх переподібненню.

Для попереднього очищення гідроксиду алюмінію від  $\text{Na}_2\text{O}$  запропоновано застосовувати:

- багаторазове промивання;
- автоклавну перекристалізацію гідроксиду алюмінію при 200-250 °С для одержання беміту;
- промивання слабкими розчинами мінеральних кислот.

Використання цих методів дозволяє знизити вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у гідроксиді з 0,5 до 0,1%.

Характерно, що прожарювання гідроксиду алюмінію при 327-527 °С супроводжується зростанням його питомої поверхні до 400 м<sup>2</sup>/г та одночасним зниженням механічної міцності агломератів майже в три рази.

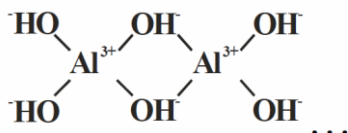
До зниження механічної міцності і перездібнювання при кальцинації приводять органічні домішки, що присутні у гідроксиді алюмінію.

Присутність мінералізаторів, до яких відносять фтористі і хлористі сполуки алюмінію, HF, оксид бора, навпаки сприяють зниженню температури, збільшенню повноти і швидкості утворення фази  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  у глиноземі, або, при збереженні заданого вмісту  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  знизити температуру кальцинації на 100 °С [6.46].

Введення  $\text{V}_2\text{O}_5$  сприяє видаленню при кальцинації  $\text{Na}_2\text{O}$  у вигляді легколетучої бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) і прискорити фазові переходи. Недолік використання мінералізаторів полягає в тому, що різко зростає абразивна дія глинозему, збільшується схильність його до злипання, перездібнювання [6.47].

### 6.1.5 Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію

Перетворення гідроксиду на беміт у відбувається наступним чином - спочатку утворюються нескінченні ланцюги типу:



які з'єднуючись попарно, утворюють тривимірну структуру беміту. В процесі перетворення  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH})$  виділяється вода і перерозподіляються катіони алюмінію [6.48-6.50].

Розглянемо більш детальніше механізм фазового переходу гідроксид алюмінію - беміт. Первинний кристал гідроксиду алюмінію складається з агрегованих первинних часток. У кожній первинній частці ланцюжка Н- зв'язків складають площини, що пронизують первинний кристал від верху до низу. Оскільки кристал  $\text{Al}(\text{OH})_3$  має поворотну вісь симетрії шостого порядку, площини Н- пов'язаних гідроксилів можуть розташовуватися по трьох напрямках, під кутом  $60^\circ$  один одному, уздовж осі С (рис. 6.12) [6.51].

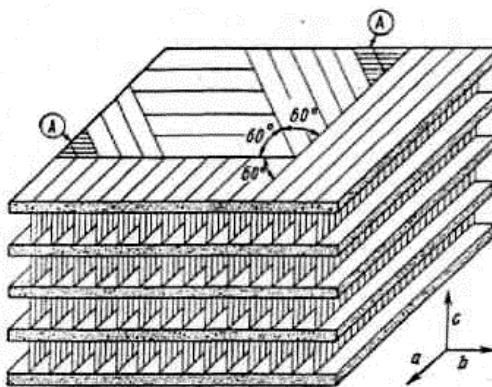


Рисунок 6.12 - Фрагмент первинного кристала гідроксиду алюмінію

Ще однією особливістю кристала  $\text{Al}(\text{OH})_3$  являється те, що в ньому є області з відносно малою енергією зв'язку між атомами ґрат. З кристалохімічних даних [6.52] відомо, що катіони одного пакету гідроксиду алюмінію розташовані точно над катіонами алюмінію пакету, що пролягає

нижче, і так далі. Таким чином, при уявному розтині кристала гідроксиду алюмінію площинами, паралельними осі С, на відстані, рівному радіусу аніона кисню між січними площинами (рис. 6.13) можна бачити, що площини 2-2 і 3-3 щільно заселені катіонами алюмінію, а площини 1-1 проходять через незаселені катіонні вакансії. Площини 1-1 (рис. 6.13) можуть проходити по трьох напрямках, які співпадають з можливими трьома напрямками площин Н-пов'язаних гідроксилів I, II і III.

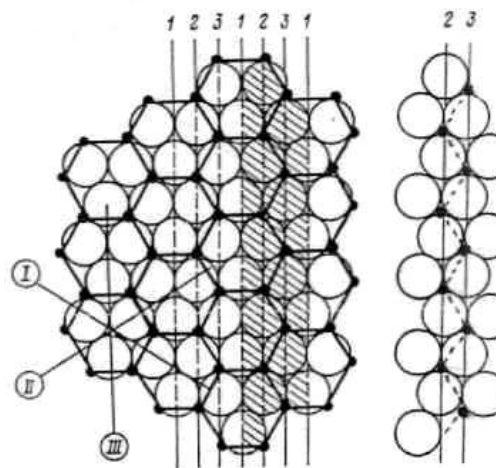
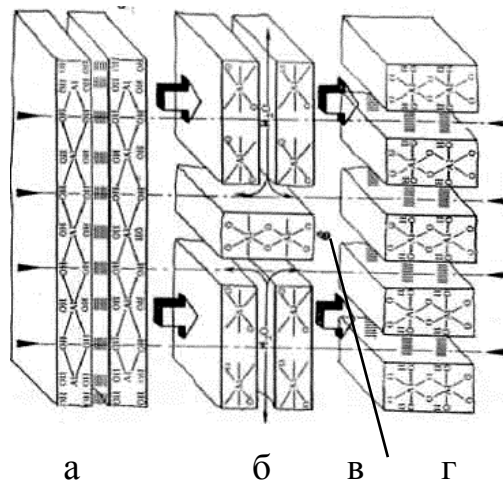


Рисунок 6.13 - Фрагмент одного пакету гідроксиду алюмінію

З цих позицій процес термічного розкладання гідроксиду алюмінію протікатиме таким чином: ОН- групи, пов'язані Н- зв'язком віддалятимуться з твердого тіла при нижчих температурах, ніж вільні гідроксили [6.53]. В процесі видалення Н- пов'язаних гідроксилів, пакети  $Al(OH)_3$  наблизатимуться один до одного, утворюючи зрештою зв'язок  $Al-O-Al$ . Зшивання структури відбуватиметься по напрямках Н- зв'язків (рис. 6.14).

Враховуючи енергетику кристала  $Al(OH)_3$  можна вважати, що термічна дія приведе до розлому аніонної структури гідроксиду алюмінію, причому розломи повинні проходити по найбільш слабких місцях в кристалі - по площинах 1-1 незаселених катіонних вакансій. Структура виділена двома сусідніми паралельними розломами (на рис. 6.13 заштриховано і винесено окремо) відповідає грані (010) одиничного пакету беміту.

Вода, що виділяється при дегідратації може бути видалена через бічні грані первинного кристала і розломи аніонної структури (рис. 6.14). Зазвичай кристали гідроксидів алюмінію мають досить великі (мікронні) розміри, тому велика частина води віддалятиметься через розломи кристалічної структури. На поверхні цього розлому знаходяться аніони кисню, що не компенсуються по заряду, і катіони алюмінію, які при взаємодії з водою, що виділяється, приведуть до утворення гідроксильного покриву беміту. Далі, між пакетами беміту виникають міжпакетні Н- зв'язки.



- а - початковий кристал гідроксиду; б - структура, що утворилася після двох паралельних розломів по площинах  $\blacktriangleright\blacktriangleleft$  під дією температури і виділення води;  
 в - фрагмент початку утворення пакету беміту;  
 г - утворення Н- зв'язків і формування кристала беміту

Рисунок 6.14 - Схема перетворення гідроксиду алюмінію в беміт при термічній обробці

З розглянутого процесу дегідроксилювання гідроксидів алюмінію і утворення структури беміту виходить, що катіони алюмінію не змінюють свого положення, тоді як аніонна структура зазнає значні зміни.

Експериментальні дані показують, що  $Al(OH)_3$  при обробці на повітрі ніколи повністю не переходить в беміт [6.54]. При цьому в більшій або меншій кількості завжди утворюється оксид алюмінію. При розгляді кристала



гідроксиду алюмінію з позицій існування площин з незаселеними катіонними вакансіями і утворення спрямованих міжшарових Н- зв'язків можна укласти, що в кристалі знайдуться області, в яких площини 1-1 при зміні напрямку утворюватимуть фрагменти А (рис. 6.14), розміри яких занадто малі для того, щоб утворити первинний кристал беміту. Крім того, як було розглянуто вище, первинний кристал  $Al(OH)_3$  складається з окремих блоків, сполучених між собою зшиваннями, які мають будову відмінну від кристалічного [6.55]. З цих фрагментів при термообробці  $Al(OH)_3$  відразу утворюватиметься оксид алюмінію. Цим можна пояснити факти, що в дуже тонких порошках байериту і гідраргіліту беміт взагалі не утворюється [6.56].

Для пояснення природи пористої структури оксиду алюмінію, необхідно розглянути диференціальні характеристики розподілу об'ємів пор по радіусах. У роботі [6.56] для виміру розподілу пор по їх радіусах був використаний метод низькотемпературної адсорбції азоту. Досліджувався три інтервали радіусів пор: 10-20 Å, 20-50 Å і 50-100 Å. У перший інтервал входять мікропори, в другій - мікро і мезо або перехідні пори, в третій - тільки мезопори.

Для дослідження впливу часу термообробки на текстуру оксиду алюмінію були використовувалися зразки, отримані прожаренням початкового беміту при температурі 500, 600, 700 і 800 °С. Кожен зразок піддавався прожаренню 2, 4, 6 і 8 годин. Для прикладу приведена зміна об'ємів пор для зразка прожареного при температурі 600 °С протягом 2-8 годин (рис. 6.15).

Отримані дані свідчили про те, що прожарення  $Al_2O_3$  проводить до лінійного пропорційного зменшення як загального об'єму пор, так і об'ємів пор у виділених інтервалах. Чим більше час прожарення, тим менше об'єм пор.



рахунок зв'язування між собою первинних кристалів, що утворилися  $Al_2O_3$ , і цей процес відбувається при дегідроксилюванні їх поверхні, внаслідок чого між ними утворюються зв'язки Al-O-Al. Ідеальна поверхня граней що дегідроксилюються (001) і (010) у оксидів алюмінію є рядами з аніонів кисню і катіонів алюмінію. Напрям цих рядів на гранях (001) і (010) перпендикулярно, що обумовлено будовою первинного кристала початкового беміту.

У реальних умовах однорідність поверхні  $Al_2O_3$  порушується присутністю позагранчастих катіонів алюмінію. В результаті цього первинні кристали  $Al_2O_3$  утворюватимуть зв'язки Al-O-Al не по усій площині контакту між ними, а лише в певних точках. Збільшення температури прожарення приводить до подальшого дегідроксилювання поверхні, що сприяє утворенню нових зв'язків Al-O-Al у площині контакту первинних кристалів  $Al_2O_3$ , що призводить до зміцнення вторинних кристалів.

Можна стверджувати, що первинні кристали оксиду алюмінію можуть об'єднуватися у вторинний кристал при стулюванні однойменними або різнойменними гранями. При об'єднанні однойменними гранями - (001) з (001) чи (010) з (010) - кристалографічні осі кристалів, що об'єднуються, паралельні. При об'єднанні по різнойменних гранях - (001) з (010) - кристалографічні осі перпендикулярні один одному. Грані (201) не беруть участь в створенні міжкристалічних зв'язків Al-O-Al.

З вище сказаного можна зробити висновок що існує два основні методи регулювання пористої структури оксиду алюмінію.

1. Збільшення часу прожарення - дозволяє зменшити загальний об'єм пор і їх середній радіус. При цьому відбувається пропорційне зменшення об'ємів пор усіх радіусів (рис. 6.16).

2. Збільшення температури прожарення - дозволяє зменшити об'єм пор 50 Å і збільшити об'єм пор з радіусом зверху 50 Å. Таким чином, після

утворення оксиду алюмінію його пори з радіусом до 50 Å можуть бути тільки зменшені в об'ємі, пори з радіусом зверху 50 Å - як зменшені, так і збільшені.

При цьому слід мати на увазі, що збільшення температури прожарення може привести до значних змін фізико-хімічних властивостей оксиду алюмінію.

Для синтезу оксидів алюмінію із заданою текстурою вирішальне значення мають питання синтезу початкових гідроксидів з необхідними властивостями [6.177].

В результаті розгляду фазового переходу беміт - корунд і властивостей оксидів алюмінію як проміжних форм алюмо-кисневої системи, можна зробити висновок про те, що усі властивості оксиду алюмінію залежать від властивостей гідроксиду - попередника і від міри трансформації алюмо-кисневої системи по мірі проходження фазового переходу. Його властивості тісно пов'язані один з одним, і жодне з них не може бути змінене без зміни інших.

### **6.1.6 Основні етапи структурних перетворень кисневих сполучень алюмінію**

Якщо розглядати механізм фазового переходу, стану алюмо-кисневого з'єднання у фіксованих точках (через 100 °С), то ці стани умовно можна розбити на наступні етапи.

#### 1. Перший етап - 400 °С.

Термічне розкладання беміту відбувається з помітною швидкістю в температурному інтервалі 450-540 °С. Температура максимальної швидкості термічного розкладання беміту залежить від величини кристалів. Чим більше розмір первинних кристалів, тим вище має бути температура. Термообробка беміту на повітрі при 400 °С приводить до утворення змішаної фази беміт - оксид алюмінію. Алюмо-киснева система, що утворилася, істотно ближче до

беміту, ніж до оксиду алюмінію. Від початкового беміту отримана система відрізняється наступним: вона має деяку кількість льюісовських кислотних центрів - позагратчастих катіонів алюмінію; у цій системі починається утворення клиновидних мікротріщин, внаслідок чого дещо збільшується питома поверхня.

## 2. Другий етап - 500 °С.

Алюмо-кисневу систему, що утворилася при цій температурі, вже можна характеризувати як оксид алюмінію. Проте присутність в ІК- спектрах цього оксиду алюмінію смуги поглинання -  $3300 \text{ см}^{-1}$ , характерною для гідроксильних груп беміту, свідчить про неповне розкладання беміту. З точки зору гідроксильного покриву цей оксид алюмінію має найбільш різноманітний набір гідроксилів. Слід зазначити, що кількість аніонних гідроксилів істотно перевищує сумарну кількість кислотних катіонних і амфотерних гідроксилів. Цей дисбаланс багато в чому визначає фізико-хімічні і адсорбційні властивості поверхні оксиду алюмінію.

Алюмо-киснева система, отримана при  $500 \text{ °С}$ , має максимально розвинену мікропористість. При  $500 \text{ °С}$  загальна кислотність поверхні оксиду алюмінію близька до максимальної.

## 3. Третій етап - 600 °С.

Головною особливістю цього оксиду алюмінію є мінімальне значення загальної кислотності поверхні. З модельних представлень можна припустити, що в даному випадку відбувається не зменшення кількості кислотних центрів на поверхні, а збільшення числа аніонних ОН- груп (за рахунок утворення гідроксилів). З ІК- спектру зникає смуга поглинання -  $3300 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про зникнення усередині об'ємних гідроксилів, що залишилися в результаті неповного стулювання пакетів беміту. Крім того, міняється відносна інтенсивність смуг поглинання інших гідроксильних груп.

У пористій структурі алюмо-кисневої системи відбувається деяке зменшення кількості мікропор і, за їх рахунок, деяке збільшення

мезопористості.

#### 4. Четвертий етап - 700 °С.

Це стан алюмо-кисневої системи якнайповніше відповідає найменуванню «оксид алюмінію». Термообробка при цій температурі проводить до повного зникнення мікротріщин, аніонна упаковка первинного кристала наближається до максимальної щільності. Кількість позагратчастих катіонів алюмінію максимальна, чим, швидше за все, пояснюється другий максимум загальної кислотності оксиду алюмінію. З іншого боку, на краях мікротріщин розташовувалися гідроксили I типу. Стулювання мікротріщин зменшує їх кількість, що також може привести до збільшення загальної кислотності.

#### 5. П'ятий етап - 800 °С.

При цих температурах відбувається подальше ущільнення структури первинних кристалів, що призводить до деякого збільшення просторів між первинними кристалами, тобто мезопор. Кислотність поверхні зменшується. Це можна пояснити тим, що на поверхні оксиду алюмінію зменшується кількість позагратчастих катіонів алюмінію. Потім депротонизації усередині об'ємних гідроксилів і ущільнення аніонної структури, в об'ємі оксиду алюмінію створюється недолік катіонів, який заповнюється за рахунок зворотної міграції катіонів алюмінію від поверхні первинного кристала в його об'єм.

#### 6. Шостий етап - 900 °С.

З цієї температури починається процес утворення корунду. Це відбувається в первинних кристалах. Одночасно відбувається зрощення первинних кристалів в більші утворення. Мезопори при цьому зменшуються і поступово зникають. На ІК- спектрах з'являються смуги поглинання в області  $500-200\text{ см}^{-1}$ , не відповідні ні смугам поглинання попередніх модифікацій, ні наступного корунду. Ці смуги поглинання індивідуальні для кожного оксиду алюмінію, залежно від гідроксиду - попередника. Таким чином, низькотемпературні оксиди алюмінію, що мають нерегулярну будову, зберігають «пам'ять» про будову гідроксиду - попередника.

## 7. Сьомий етап - 1000 °C і вище.

При цих температурах відбувається і прискорюється процес утворення корунду. Швидкість його утворення експоненціально залежить від температури. При цьому відбувається стулювання вторинних пір з утворенням монокристала. Структура монокристала удосконалюється за усім обсягом. На поверхні монокристала присутні практично тільки аніони кисню.

Таким чином, видно, що термічна дія на алюмо-кисневу систему призводить до безповоротних змін структури і властивостей оксидів алюмінію. Розглянемо основні етапи трансформації алюмо-кисневої системи з точки зору виникнення в алюмо-кисневій системі напруженості.

При стулюванні (спочатку неповному) пакетів беміту в об'ємі первинного кристала виникає напруженість, пов'язана з поганою координацією катіонів алюмінію. Ця напруженість компенсується утворенням мікротріщин і виходом частини катіонів алюмінію на поверхню первинних кристалів. Обоє ці процесу призводять до утворення додаткових (в порівнянні з бемітом) аніонних гідроксилів. У об'ємі оксиду алюмінію опиняються блокованими міжшарові гідроксили беміту, що створює дефекти в аніонній підгратці. Подальша термообробка призводить до стулювання мікротріщин і депротонізації внутрішньооб'ємних гідроксилів з виділенням водню.

Після того, як катіони алюмінію рівномірно розподіляються по октаедричних катіонних вакансіях, напруженість системи різко зменшується. Починається зворотна міграція катіонів алюмінію в об'єм кристала. Процес саморегуляції розташування катіонів, тобто процес утворення корунду, пов'язаний із зменшенням проміжків між кристалами і утворенням великого монокристала.

## 6.2 Технологія кераміки на основі оксидів цирконію

### 6.2.1 Особливості спікання формувань на основі оксидів цирконію

При тривалій експлуатації оксидних конструкційних матеріалів при високих температурах і під навантаженням відбувається їх руйнування внаслідок корінної зміни структури виробів. Вивченням рекристалізації і росту кристалів в кераміці з діоксиду цирконію займалися автори [6.57], піддаючи зразки тривалому випаленню у вакуумі при 1700 – 2150°C.

На основі вивчення об'ємних змін при застосуванні для стабілізації  $ZrO_2$  вуглекислого кальцію показано [6.57] несприятливий вплив негативної усадки при виникненні  $CaZrO_3$ , що утворюється первинно на подальше спікання. Заміною  $CaCO_3$  на  $CaZrCb$  можна запобігти структурним змінам матеріалів до початку спікання при виготовленні виробів великих розмірів. На поліпшення спікання  $ZrO_2$ , вказує, далі автор, сприятливо позначається кальцинування матеріалу при 1100 - 1300°C з подальшим тонким помелом і впровадження добавок, що утворюють з діоксидом цирконію розплави нижче температури випалення (наприклад, NiO, ZnO). Негативно впливають на спікання оксиди, що утворюють з кубічним діоксидом цирконію тверді розчини ( $CeO_2$ ,  $UO_2$ ,  $MgO$ ,  $SrO$ ).

Поєднання стабілізації і спікання діоксиду цирконію в одному випаленні призводить до отримання матеріалу зі значною закритою пористістю (особливо при стабілізації CaO). Найбільш ефективним прийомом ущільнення матеріалу, що містить 6 мас.% CaO [6.58], являється розподіл стабілізуючого і спікаючого випалення матеріалу з його проміжним тонким подрібненням. Уявна щільність при цьому збільшується з 5,28 до 5,65 г/см<sup>3</sup>, що пов'язано з безпосереднім спіканням раніше синтезованого розчину і плавною течією процесу рекристалізованого спікання в значному температурному інтервалі (1150-1710°C) [6.62].



Досліджено [6.59] спікання діоксиду цирконію залежно від активності початкового матеріалу. Показано, що попереднє випалення або стабілізація  $ZrO_2$  знижують його здатність до ущільнення при температурах до  $1500^\circ C$ , тоді як стабілізація безпосередньо при спіканні його інтенсифікує. Заздалегідь стабілізований діоксид цирконію має найменшу швидкість спікання. Введення моноклінного необпаленого  $ZrO_2$  у заздалегідь стабілізований діоксид цирконію інтенсифікує його спікання. Оптимальною вважається добавка моноклінного  $ZrO_2$  у кількості 30 % [6.61].

Досліджено спікання активного діоксиду цирконію, отриманого розкладанням цирконій-нітрату. Введення невеликої добавки "активного"  $ZrO_2$  до промислового при забезпеченні швидкого випалення в окислювальному середовищі значно збільшує міру спікання.

На швидкість утворення кубічної фази впливає і дисперсність основного компонента шихти. Саме тому при зменшенні розміру часток  $ZrO_2$  його взаємодія із стабілізуючими оксидами протікає енергійніше у випадку  $ZrO_2$  технічній мірі чистоти ніж баделітового концентрату. Особливо ця закономірність простежується у разі композицій  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , тобто коли продукт взаємодії кубічна фаза має менше дефектів в кристалічній решітці [6.58, 6.63].

При температурі  $1500^\circ C$  взаємодія частково стабілізованого 7,9 мол. %  $MgO$  діоксиду цирконію з усіма реагентами, не супроводжується помітною зміною спікливості зразків: відкрита пористість їх знаходиться в межах 14,2 - 14,9 %, тобто практично не змінюється в порівнянні із зразками без реагентів (14,1 %). З підвищенням температури випалення до  $1650^\circ C$  відбувається інтенсифікація процесу спікання: відкрита пористість зразків знижується до 2,2 - 5 %. В зразках при такій температурі або прискорюється дифузія катіонів (що призводить до прискореного ущільнення структури), або з'являється рідка фаза, що забезпечує прискорення масопереносу. Найбільш активна роль залізистої складової реагентів. Встановлено, що в присутності  $SiO_2$  після випалення при

температурі 1650°C зразки виявляються такими, що навіть розушільняють: відкрита пористість їх зростає з 15,7 % до 18,2 і 23,0 % відповідно [6.62].

Це пов'язано з активним протіканням на певній стадії термічної дії реакції силікатуутворення, що, природно, гальмує спікання, а поява продуктів взаємодії (передусім,  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) розпушує структуру зразків. Зразки з  $\text{ZrO}_2$ , частково стабілізованого в кубічній формі добавкою суміші 8,7 мол. %  $\text{MgO}$  + 1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , при температурах 1500 -1650°C спікаються також активно. Їх відкрита пористість не перевищує 15,1 + 15,9 %. На відміну від цирконієвого - магнезних матеріалів зразки з матеріалу системи  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  краще ушільнюються при вказаних температурах. Враховуючи ту обставину, що зразки з матеріалів системи  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{MgO}$  і  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  характеризуються високою стійкістю, вироби з частково стабілізованого діоксиду цирконію оксидом магнію і сумішшю  $\text{MgO}$  +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  перспективні до тривалої експлуатації в умовах безперервного розливання сталі.

Можливість отримання високоміцної цирконієвої кераміки пов'язана з відкриттям так званого ефекту трансформаційного зміцнення за рахунок контрольованого фазового переходу  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ .

Суть цього ефекту витікає з явища поліморфізму  $\text{ZrO}_2$ , можливості стабілізації високотемпературних  $t$  - і  $c$  -фаз і мартенситного характеру  $t \rightarrow m$  - переходу. Практично ефект трансформаційного зміцнення реалізується у тому випадку, коли спечений матеріал має у своєму складі частки  $t\text{-ZrO}_2$ , здатні перетворюватися на  $m\text{-ZrO}_2$ . Тріщини, що виникають при вантаженні, поширюються в матеріали до тих пір, поки в їх фронті не опиняються частки  $t\text{-ZrO}_2$ . Така частка, що знаходиться в стислому (у корундовій матриці) або в когерентнозв'язаному з матрицею (при переважанні у складі матеріалу  $c\text{-ZrO}_2$ ) стані стійка до  $t \rightarrow m$  - переходу навіть при низьких температурах. Потрапивши в поле напруги у вершині тріщини, що поширюється, частка отримує енергію, достатню для перетворення. Таким чином, енергія тріщини, що поширюється,

переходить в енергію  $t \rightarrow m$  - переходу і катастрофічний ріст тріщини припиняється.

Формування порошків  $ZrO_2$  у заготівлі проводять методом одновісного статичного сухого пресування і пресуванням в гідростатах при тиску 400-600 МПа. Температура спікання стабілізованого  $ZrO_2$  лежить в інтервалі 1500-2000°C залежно від виду і кількості оксиду стабілізатора. Як відзначалося вище, в технології деяких видів цирконієвої кераміки застосовується додаткова термічна обробка. Так, в технології кераміки з частково стабілізованого діоксиду цирконію після спікання при температурі 1800–2000°C слідує відпал при 1400–1500°C з метою виділення зміцнюючих дисперсних включень  $t$ -фази. При виготовленні виробів з тетрагона  $ZrO_2$  застосовується загартування з температури спікання 1600°C. Максимально високі характеристики міцності мають вироби з  $ZrO_2$ , отримувані методами гідростатичного і ізостатичного пресування.

### **6.2.2. Технологія кераміки на основі порошків $ZrO_2$**

Технологічна схема отримання кераміки на основі порошків  $ZrO_2$  складається з слідуючих операцій:

- приготування преспорошку ( $ZrO_2$  – 95 % (по масі);  $MgO$  – 5 % (по масі)).
- змішування впродовж 15 хвилин у віброзмішувачі.
- формування заготівель
  - 1) Підготовка пуансона та поліуретанової матриці, зборка форми;
  - 2) Заповнення форми з віброформуванням.
  - 3) Ущільнення в гідростаті по режиму:
    - тиск  $370 \pm 5$  МПа;
    - витримка 3 хвилини;
    - скидання тиску:
      - 1) до 250 МПа – 5 хвилин;
      - 2) до 200 МПа – 6 хвилин;

3) до 100 МПа – 5 хвилин;

4) до 0,1 МПа – 3 хвилин.

4) розбирання форми, витягання заготовлі.

- витримка при температурі  $\pm 25$  °С впродовж 48 годин.

- спікання формування по режиму:

№ п/п	Вид стадії	Температура, °С	Час витримки хв.
1	нагрів	25...300	30
2	нагрів	300...600	120
3	нагрів	600...900	150
4	нагрів	900...1100	180
5	нагрів	1100...1300	200
6	витримка	1300	240
7	охолодження	1300...25	з піччю

- контроль якості: візуальний огляд на наявність сколів, тріщин, локальних потоншень стінки.

## **7 ОТРИМАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В УМОВАХ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ**

### **7.1 Стан проблеми отримання інтерметалідних високотемпературних композиційних матеріалів**

Одним з найбільш перспективних напрямів в області одержання нових композиційних матеріалів з високим рівнем експлуатаційних характеристик є створення інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів титану. Висока температура плавлення, низька щільність ( $3,8 \text{ г/см}^3$ ) порівняно із суперсплавами ( $8,0 \text{ г/см}^3$ ), висока жаростійкість і жароміцність алюмінідів титану створює сприятливі перспективи для застосування в авіакосмічній техніці й енергетиці, а саме при виготовленні газових турбін і компресорних станцій, а також як базових конструкційних матеріалів для створення авіадвигунів нового покоління. Не дивлячись на вищезазначені переваги, алюмініди титану на сьогоднішній день не вийшли на рівень масового промислового застосування. Це обумовлено низькою пластичністю зазначених матеріалів за нормальної температури та високими затратними існуючими технологіями їх виготовлення. Тому розробка нових технологій для одержання інтерметалідних сполук з підвищеними фізичними властивостями, що працюють в агресивних умовах є актуальною темою досліджень.

Основний напрямок досліджень в області термохімічного пресування пов'язаний з розробкою принципово нових матеріалів з часто унікальними спеціальними або багатофункціональними властивостями. Значний успіх у цьому напрямку забезпечили роботи академіка О.Г. Мержанова (Інститут структурної макрокінетики і проблем матеріалознавства). Також серед зарубіжних вчених слід відзначити роботи І.П. Боровинської, Є.А. Левашова (Росія), М. Коїдзумі, Е. Міямото (Японія), І.К. Ла Салвея, М.А. Мейерса

(США), Б. Лю, Ю. Чен та ін. (Китай) [7.1-7.4]. На даний час число наукових робіт з термохімічного пресування матеріалів різного призначення становить кілька десятків. Протягом 2000-2015 років більшістю дослідників (ІСМАН, ППСМ, РФ та GKSS, Німеччина) було визнано, що для забезпечення бажаного поєднання властивостей Ti-Al сплавів - високої жароміцності, пластичності і в'язкості руйнування, необхідно мати рівноосну пластинчасту структуру з малим розміром зерен ( $d = 30...100$  мкм). Зменшення розміру зерен шляхом термомеханічної обробки до рівня  $d \approx 10$  мкм веде до подальшого підвищення пластичності при кімнатній температурі, але при цьому відбувається зсув температури крихко-в'язкого переходу (ХВП) з  $\approx 800$  до  $600...700$  °С і відповідне зниження температури потенційного використання  $\gamma$ -TiAl сплавів. Проблема подрібнення структури злитків  $\gamma$ -TiAl сплавів є ключовою, оскільки тільки через досягнення однорідної структури з відносно малим розміром зерен у злитку можна розраховувати на поліпшення технологічних властивостей. Як відзначають провідні вчені в галузі отримання  $\gamma$ -TiAl сплавів Імаєв В.М. та Г. Клеменс [7.5, 7.6], термохімічна технологія може бути з практичної точки зору дуже перспективною, оскільки  $\gamma$ -TiAl сплави належать до важкодеформуємих і низькотехнологічних матеріалів. В роботах [7.7-7.10] були отримані цілком обнадійливі дані про механічні властивості порошкових  $\gamma$ -TiAl сплавів. Зокрема, перспективне застосування порошкових технологій представляється відносно виробництва листових напівфабрикатів із  $\gamma$ -TiAl сплавів.

## **7.2 Структура і властивості інтерметалідів Ti-Al і матеріалів на їх основі**

Діаграма стану системи Ti-Al характеризується наявністю чотирьох основних фаз ( $Ti_3Al$ , TiAl,  $TiAl_2$ ,  $TiAl_3$ ) (рис. 7.1), а також другими метастабільними фазами  $Ti_9Al_{23}$ ,  $Ti_2Al_5$ ,  $Ti_5Al_{11}$ ,  $Ti_3Al_5$ . Характерною рисою досліджуваної системи є невисока адіабатична температура горіння (1654 К),

що значно менше, ніж температура плавлення тугоплавкого компонента і температури існування рідких розчинів. Розглянемо далі основні з'єднання.

Недоліком більшості сплавів на основі TiAl, що стримує можливість їх широкого практичного використання, є низький рівень пластичності при температурах менше 873-973 К. А однофазна система Ti<sub>3</sub>Al не володіє достатньою жароміцністю згідно до висунутих вимог [7.7].

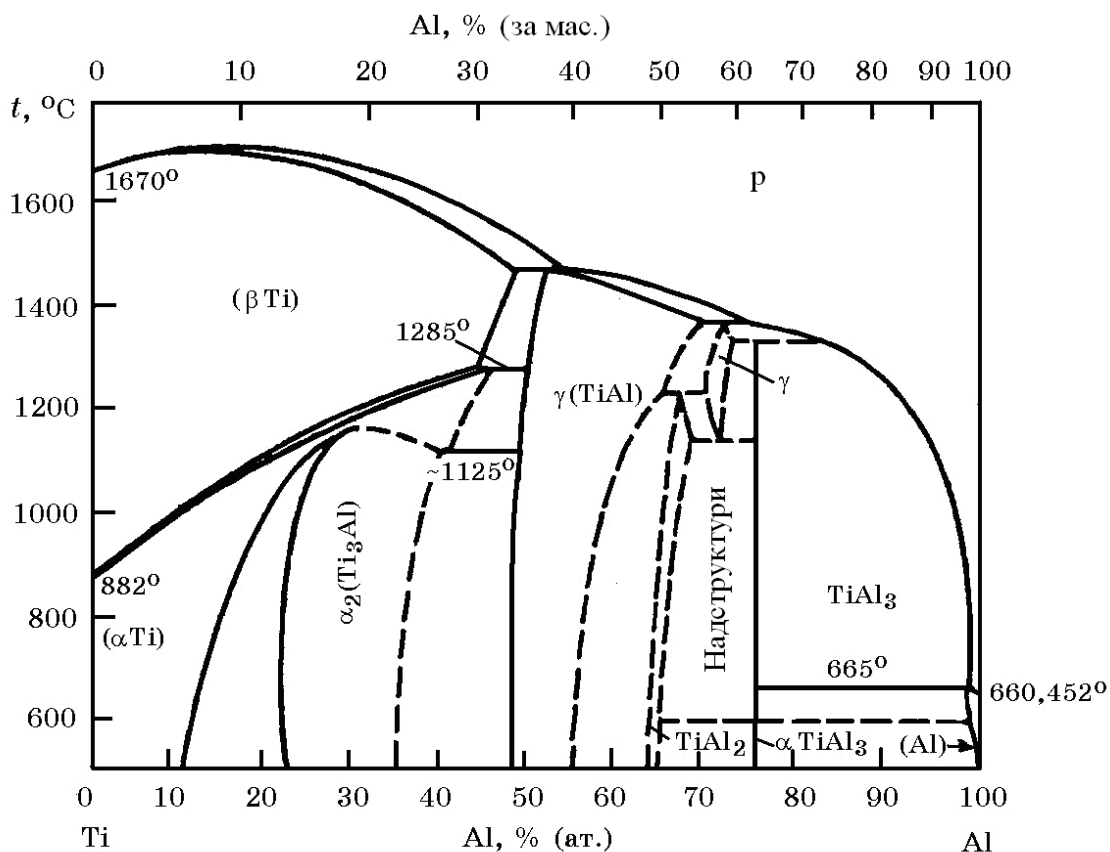


Рисунок 7.1 – Діаграма стану системи «титан-алюміній»

Однофазний  $\gamma$ -TiAl навіть з низьким проміжним вмістом домішок має тенденцію руйнуватися при кімнатній температурі в напруженому стані перед досягненням пластичної деформації 0,5-1 %. Така поведінка була покращена легуванням, однак, жоден практичний прорив не був зроблений. Крім того, однофазні  $\gamma$ -TiAl сплави чуттєві до недопустимого ефекту росту зерна в процесі гарячої деформації і наступних термічних обробок. З цього випливає, що актуальною задачею є створення двофазних сплавів на основі  $\gamma$ -TiAl з

відповідними комбінаціями легуючих елементів, які долають вищевказані недоліки однофазних сплавів. Технічний інтерес представляє двофазний сплав на основі  $\gamma$ -TiAl:  $\gamma$ -TiAl (впорядкована гранецентрована тетрагональна структура  $L1_0$ ) і  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (впорядкована гексагональна структура  $DO_{19}$ ).

Фаза  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al більш крихка, ніж  $\gamma$ -TiAl фаза, через більш високу розчинність проміжних домішок в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al фазі. Фаза  $\gamma$ -TiAl - "газопоглинач", таким чином підвищена її здатність пластично деформуватися навіть при низьких температурах. Крім того, тетрагональна  $\gamma$ -TiAl фаза зменшується із зменшенням вмісту алюмінію, який також має позитивний вплив на рухомість дислокацій і відповідно на низьку температурну пластичність. В деяких  $\gamma$ -TiAl і  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al сплавах додатково присутні  $\beta$ /B2 фази в формі частинок, утворення яких обумовлено введенням хрому, молібдену і вольфраму.

Пластичність і міцність  $\gamma$ -сплавів керуються хімічним складом і мікроструктурою. Низькотемпературна пластичність - головна перешкода для використання  $\gamma$ -TiAl сплавів технічного значення оснований на Ti - 45-48%Al.

З урахуванням вказаного комплексу властивостей однієї з найбільш перспективних областей застосування  $\gamma$ -TiAl є виготовлення деталей для високотемпературних вузлів авіакосмічної техніки - авіаційних і ракетних двигунів, а також елементів обшивки силового набору гіперзвукових літаючих апаратів.

### **7.3 Загальна характеристика термохімічних процесів**

Термохімічні явища саморозповсюджувального високотемпературного синтезу були вперше виявлені О.Г. Мержановим, І.П. Боровінською і В.М. Шкіро при вивченні горіння спресованих циліндрових зразків, що складаються з суміші порошків титана і бору [7.1-7.3].

Цей дослід досить легко повторити. Для цього потрібно змішати порошкоподібні реагенти, наприклад титан (~100 мкм) і бор (аморфний), або



вуглець (саджу), або інший неметал. Потім з отриманої суміші спресувати пігулку з пористістю не менше 30%. Пігулки з великою пористістю незручні в обігу, оскільки недостатньо міцні, а дуже щільні зразки, можливо, не вдасться підпалити. Горіння можна ініціювати, наприклад, вольфрамовим дротом, пропускаючи через нього електричний струм (рис. 7.2). Існує безліч способів ініціювати реакцію, і вибір один з них визначається лише зручностями, оскільки він не впливає на властивості продукту.

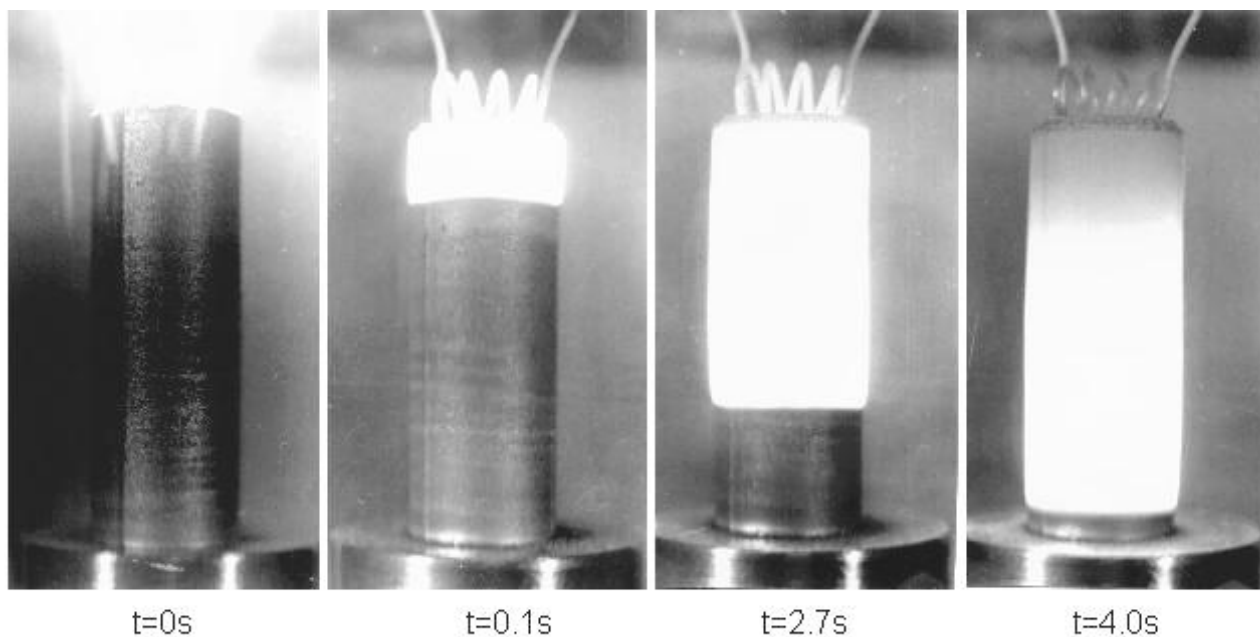


Рисунок 7.2 – Розповсюдження хвилі горіння за зразком

Як видно з рисунку 7.2, по суміші розповсюджується хвиля горіння. Незвичність цього горіння – у відсутності полум'я, тобто газоподібних продуктів згорання. Початкові реагенти, проміжні і кінцеві продукти реакції знаходяться в конденсованому стані (твердому або рідкому). Але не цей факт викликав особливий інтерес дослідників. Адже і до цього були відомі металотермічні процеси і інші види горіння з малим газовиділенням. Найцікавіше полягало в тому, що продукти згорання були високоякісні тугоплавкі з'єднання. Для синтезу цих з'єднань традиційними пічними методами потрібні години, хвиля горіння справляється ж з цим завданням за секунди. При цьому не вимагається ні складного устаткування, ні великих енерговитрат, а чистота

продукту обмежується лише чистотою початкових реагентів. У багатьох випадках продукт містить менше домішок, чим початкова суміш, оскільки летючі домішки "вигоряють" в хвилині горіння.

Термохімічний процес характеризується високою температурою (1773 – 4273 K), великою швидкістю розповсюдження фронту горіння (0,5 – 15 см/с) і швидким нагрівом ( $10^3$ - $10^6$  град/с) [7.3,7.4]. Швидкість розповсюдження реагуючого шару і температура реакції залежать від цілого ряду фізико-хімічних параметрів. До них відносяться: термодинамічні параметри (теплота утворення нової хімічної сполуки, теплоємності продуктів реакції, початкова температура процесу, склад суміші); фізичні параметри (теплопровідність суміші порошків, щільність брикету, зовнішній тиск газу, форма і розмір частинок порошків, полідисперсність порошків, ступінь наклепу або дефектність структури частинок компонентів, наявність зовнішніх дій); технологічні (рівномірність перемішування компонентів суміші, ступінь активації порошків); хімічні (ступінь зволоженості порошків, концентрація в них адсорбованих домішок і розчинених газів). Великі швидкості горіння забезпечують високу продуктивність процесу. Природно, що вказані переваги роблять вельми принадним використання термохімічних процесів для синтезу багатьох тугоплавких з'єднань і матеріалів, таких як кераміка, кермети, тверді сплави, покриття та інші [7.6].

Як наголошувалося вище, термохімічний метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу вперше був застосований для синтезу тугоплавких неорганічних з'єднань. За подальші роки круг продуктів синтезу настільки розширився, що навряд чи хто-небудь сьогодні може назвати точну кількість з'єднань, матеріалів і виробів, які були отримані даним методом в лабораторних або промислових умовах. Ясно лише, що рахунок тут йде на сотні. Тому в сучасному, сильно розширеному тлумаченні, термохімія є процесом горіння будь-якої хімічної природи, що приводять до утворення цінних в практичному відношенні продуктів, що

конденсують (матеріалів). Середовище, здатне реагувати в режимі термохімії, може бути самим різним: твердою, рідкою, газоподібною, змішаною. Важливо лише, щоб продукт горіння, що остигнув, був твердою речовиною і викликав інтерес для подальшого використання.

Схему термохімічного процесу можна представити в наступному вигляді [7.4]:



Використовуючи цю схему, виділимо найбільш типові різновиди синтезу.

У загальному випадку для термохімії характерно, що  $P_1(T_0)$  і  $P_2(T_0)$  є твердими речовинами ( $s$ ), а  $R_1(T_0)$ ,  $R_2(T_0)$ ,  $R_1(T_w)$ ,  $R_2(T_w)$ ,  $P_1(T_c)$ ,  $P_2(T_c)$  можуть бути й у рідкому ( $l$ ) і в газоподібному ( $g$ ) станах. Для ідеального СВС, як ми вже відзначали, має місце гранична ситуація:  $R_1(T_0)$ ,  $R_2(T_0)$ ,  $R_1(T_w)$ ,  $R_2(T_w)$ ,  $P_1(T_c)$ ,  $P_2(T_c)$  -  $s$ . Розглянуто процеси, для яких,  $R_1(T_w)$  і/або  $R_2(T_w)$  -  $l$  (інші  $s$ ). Це СВС із проміжним розплавленим шаром.

Часто до термохімії відносять процеси з  $R_1(T_w)$ ,  $R_2(T_w)$ ,  $P_1(T_c)$ ,  $P_2(T_c)$  -  $l$  (інші  $s$ ). З фізико-хімічної точки зору, це, скоріше, може бути віднесене до рідкополум'яного горіння, тому що тверді продукти утворюються лише при остиганні й кристалізації. Однак основний розвиток воно одержало у зв'язку із проблемами твердополум'яного горіння.

Важливий клас термохімії становить горіння гібридних систем тверде-газ, у яких  $R_1(T_0)$  -  $s$ , а  $R_2(T_0)$  -  $g$  при різних станах у хвилі (при  $T_w$ ). Відомі також, але менш досліджені ситуації, коли один з вихідних реагентів рідкий (наприклад екзотичний варіант горіння в рідкому азоті).

В області твердополум'яного горіння почав проявлятися інтерес до горіння газів, що утворюють конденсовані продукти:  $R_1(T_0)$  і  $R_2(T_0) - g$ ,  $P_1(T_c)$  або  $P_2(T_c) - s$ , хоча по суті цей процес ближче до газополум'яного горіння. Він одержав назву «конденсаційне горіння газів». Деякий інтерес до горіння систем, що газифікуються, з конденсованим залишком безсумнівно є, але детальні дослідження в цьому напрямку не проводилися.

Як видно з вищевикладеного, найпоширеніші реагенти в процесах СВС перебувають у твердій фазі. Оскільки системи гетерогенні, то для забезпечення високої швидкості реагування, необхідної для горіння, використовується дисперсний стан реагентів.

Найбільш типова процедура організації термохімічного процесу така. З порошоків  $R_1$  і  $R_2$  готується суміш (шихта), що або засипається в ампулу, або пресується до деякої відносної щільності  $A$  в виді циліндричного стовпчика. Потім зразок міститься в посудину з інертним або реакційно-здатним газом при деякому тиску  $P$  і підпалюється з одного торця. Експериментатор спостерігає за поширенням хвилі, фіксує його характер, вимірює швидкість руху фронту. У спеціальних експериментах вимірюють максимальну температуру горіння  $T_c$  або профіль температур у хвилі  $T(x)$ . Вивчають залежності швидкості й температури горіння ( $U$  і  $T_c$ ) від состава й структури шихти (співвідношення  $\alpha$  і розмір часток  $r$  реагентів  $R_1$  і  $R_2$ ), щільності  $\Delta$ , діаметра  $d$  і температури  $T_0$  зразка, складу й тиску  $P$  зовнішнього газоподібного середовища й інших факторів (функціональних добавок, зовнішніх фізичних впливів). В експериментах по термохімії вивчається також хімічний і фазовий склад продуктів горіння, їхня морфологія й структура, форма, розміри й властивості. Це типовий, найпоширеніший підхід у вивченні термохімічних процесів. Але є й інші варіанти (продувка газоподібного реагенту через нерухливий шар порошку, використання у якості реагентів не порошки, а тонкі шари - фольга, обложені плівки і ін.)

## 7.4 Технологія термохімічного пресування

Технологія починається з вибору і підготовки початкової сировини, її характеристик, які в свою чергу впливають на якість кінцевого матеріалу, одержуваного при пресуванні [7.4]. До основних показників, що характеризують вихідні матеріали відносяться: дисперсність, вміст домішок (особливо домішок, схильних до газифікації в процесі горіння), форма частинок, забруднення домішками адсорбованими, механічними і розчиненими.

Вивчення впливу дисперсності початкового порошку титану на розмір зерен інтерметалідів в компактованих продуктах синтезу системи TiAl показало, що із збільшенням дисперсності титану від 2-20 мкм до 100-160 мкм, середній розмір зерен інтерметалідів збільшується від 2-3 до 20 мкм. Таким чином, початкові порошки компонентів суміші повинні бути достатньо дрібними.

Змішування є одним з важливих етапів приготування шихти для синтезу. Воно повинне забезпечити необхідний ступінь гомогенності (однорідності) суміші початкових порошків і не повинне супроводжуватись забрудненням суміші домішками. Однорідність шихти контролювалася хімічним аналізом проб які постійно бралися з різних ділянок суміші під час змішування. Сухе змішування проводилося у повітряному середовищі або у вакуумі, мокре - в середовищі спирту. Дослідження показало що мокре змішування має як перевагу - отримання високої однорідності шихти за короткий час змішування, так і недолік - трудність видалення залишків рідини і вступ її в реакції гідролізу. Тому в технології термохімічного пресування рекомендується проводити змішування сухим способом у вакуумі або на повітрі.

З приготованої суміші початкових порошків пресується шихтовий брикет або шихтова заготівка. Її відносна густина робить помітний вплив на розмір зерна фази інтерметаліду компактованого матеріалу (рис. 7.3).

Як видно з рисунку, ця залежність носить екстремальний характер і розмір зерна стає мінімальним при певному (оптимальному) значенні відносної густини, що знаходиться в інтервалі від 0,60 до 0,65. Відповідно до цього підбирається і тиск пресування шихтової заготовки, щоб забезпечити оптимальне значення її відносної густини.

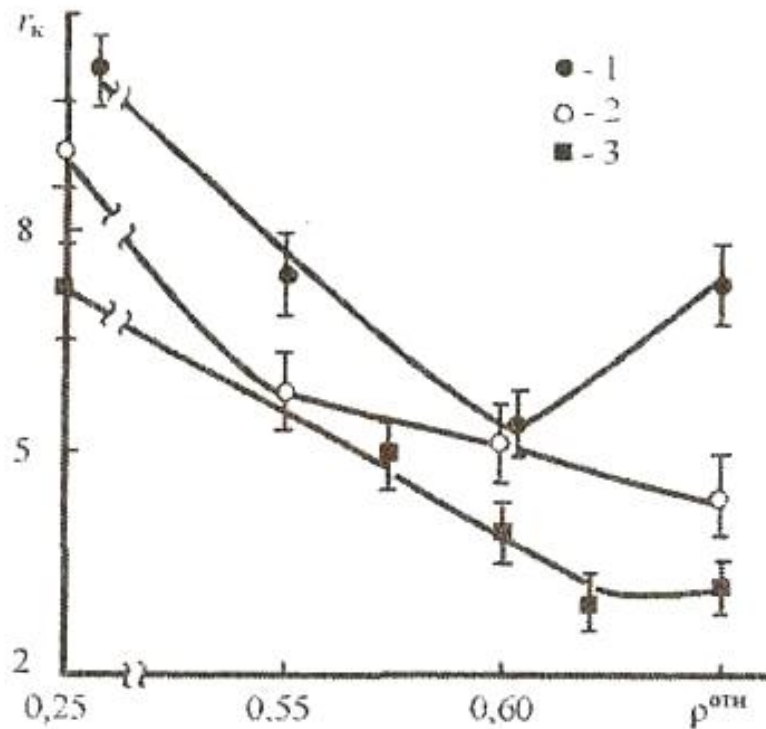


Рисунок 7.3 – Залежність середнього розміру зерна фази інтерметаліду гк в компактованому матеріалі від відносної густини матеріалу  $\rho^{от}$

Далі послідовність операцій в технології термохімічного пресування будується відповідно до тимчасової діаграми СВС-пресування (рис. 7.4).

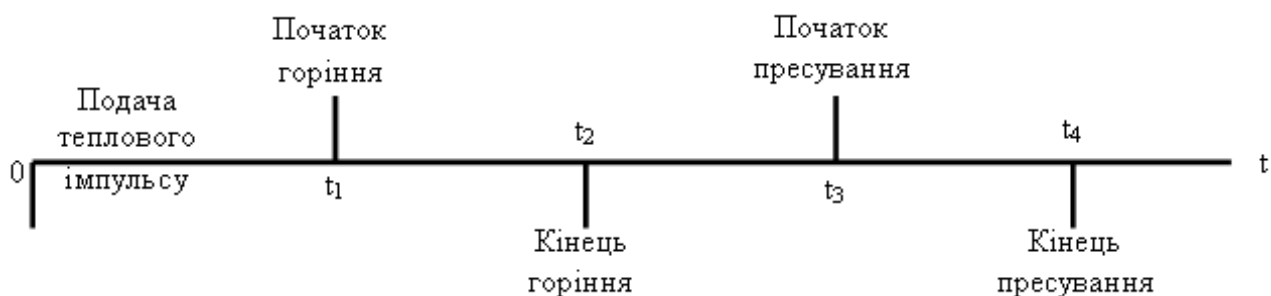
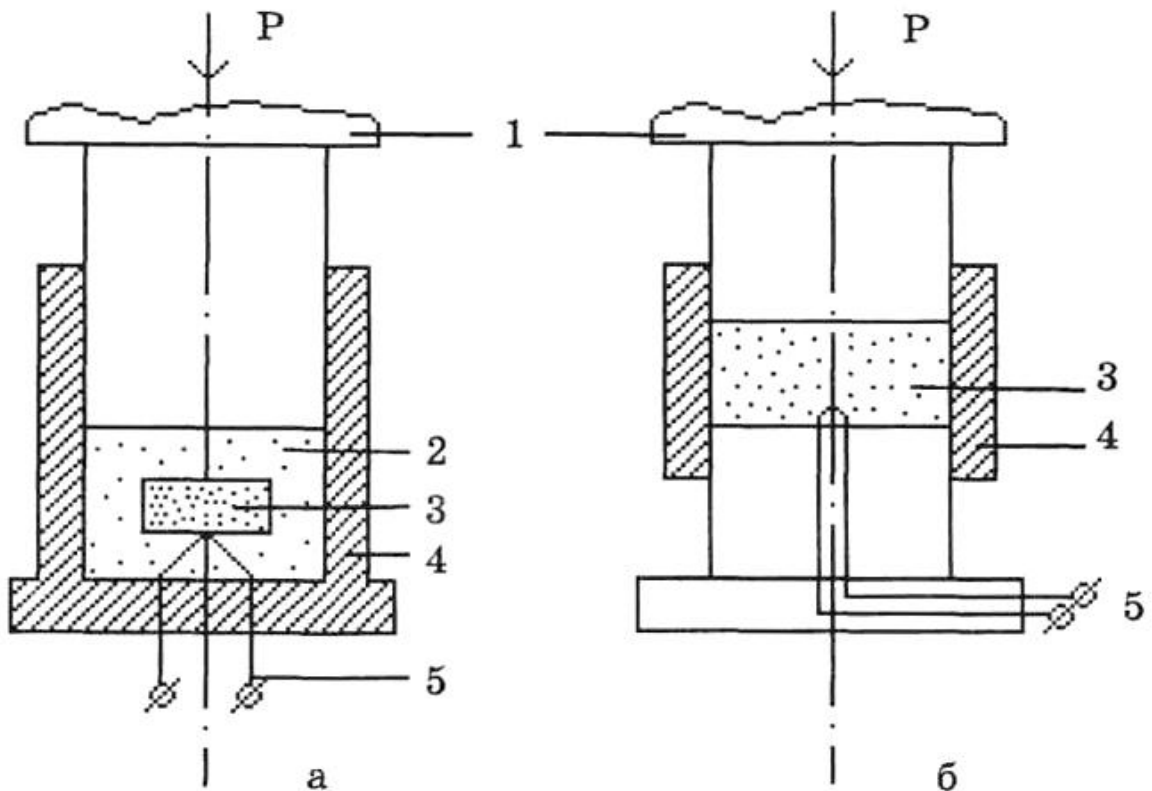


Рисунок 7.4 – Тимчасова діаграма процесу СВС-пресування

Час запалення  $t_1$  варіюється в межах 0,3-0,7 с і залежить від потужності електричного імпульсу на запалюючу спіраль і від екзотермічності шихти. Час проходження по шихтовій заготівці хвилі горіння  $t_2-t_1$  складає 0,5-15 с і визначається теплофізичними і хіміко-кінетичними характеристиками шихти. Час затримки пресування  $t_3-t_2$  складає 1-5 с і пов'язане з часом протікання процесів дегазації і охолодження пресуємої маси шихти. Ранній початок деформації пористої гарячої заготівки приводить до закупорення газів, що виділяються з адсорбованого і розчиненого стану, а також з газифікуючих домішок. Таке закупорення перешкоджає ефективному ущільненню матеріалу, збільшує його залишкову пористість і змінює його хімічний склад. При дуже великих значеннях часу затримки температура пористих продуктів СВС може знизитися так значно, що рідка фаза в них частково або повністю затвердіє і повне їх ущільнення стане неможливим. Час витримки гарячого синтезованого зразка під тиском  $t_4-t_3$  залежить від складу шихти, швидкості охолодження зразка і складає 3-120 с. Збільшення часу витримки під тиском покращує фізико-механічні властивості компактованого матеріалу. Проте, на відміну від методів традиційної порошкової металургії, при термохімічному пресуванні для кожного матеріалу існує цілком певне значення часу витримки, перевищення якого приводить до руйнування зразка. Це пояснюється тим, що синтезована заготівка в процесі пресування знаходиться в істотно неізотермічних умовах. Коефіцієнти термічного розширення окремих фаз синтезованого композиційного матеріалу різні, внаслідок чого при швидкому і неоднорідному пониженні температури відбувається перехід матеріалу в область крихкого руйнування і розтріскування заготівки. Тиск до пресування  $P_{\text{под}}$  або попередній тиск, створюваний на шихтовій заготівці перед її запаленням, також повинен бути оптимальним. Використовування сипкого тепло ізолятора, що виконує роль середовища, яке передає тиск і дозволяє відводити газу, що виділяється, приводить до існування критичного значення тиску до пресування. Це пов'язано з тією обставиною, що частинки піску мають вкрай низьку міцність

на роздавлювання. При перевищенні критичного значення  $P_{\text{под}}$  відбувається подрібнення піщаного середовища, що приводить до різкого погіршення умов дегазації зразку внаслідок зменшення каналів фільтрації між частинками піску.

Термохімічне пресування є розробленим способом в силовому СВС-пресуванні [7.2]. Схема проведення процесу термохімічного пресування представлена на (рис. 7.5).



1 – пуансон; 2 – теплоізолятор; 3 – екзотермічна шихта; 4 – прес-форма;  
5 – ініціюючий пристрій.

*а* - для тонких заготівель, *б* - для великогабаритних заготівель

Рисунок 7.5 – Принципові схеми проведення процесу термохімічного пресування

Для здійснення термохімічного пресування використовуються наступні операції. З порошків металів і неметалів виготовляється багатоконпонентна, реакційна шихта. Заздалегідь в окремій прес-формі пресується шихтовий брикет (шихтова заготівка). Брикет поміщається в реакційну прес-форму в



інертне порошкове середовище сипкого тепло ізолятора, в якості якого найчастіше використовується річковий пісок. Пісок добре відводить гази, що виділяються при горінні, і рівномірно передає тиск на пресований брикет. Пропусканням електричного струму через запальник ініціюється горіння шихтового брикету. Час проходження хвилі горіння по шихтовій заготівці задає час синтезу (реакції)  $t_R = 0,5-15$  с. Після закінчення горіння, через певний час затримки пресування (1-5 с), який необхідний для відведення домішкових газів, починається додаток тиску пресування (компактування)  $P_k$  і витримка зразку, що пресується під цим тиском. Час витримки визначає час компактування  $t_k = 3-120$  с.

Відзначимо, що представлена на рисунку 7.5а схема пресування застосовується для отримання малогабаритних плоских твёрдосплавних заготівок, маса яких не перевищує 1 кг, співвідношення товщини до діаметру (довжині)  $D$  менше  $\frac{1}{4}$ , а габаритний розмір  $D < 100$  мм. Наявність тепло ізолятора обов'язково для малогабаритних заготівок, які мають малий час охолодження продуктів СВС після закінчення горіння. Без теплоізоляції такі заготівки остигають за рахунок тепловідводу в сталеву прес-форму швидше, ніж відбувається процес ущільнення продуктів СВС за рахунок компактування, тобто  $t_o \ll t_k$ . В результаті залишкова пористість продуктів СВС залишається високою і без пористий стан твёрдосплавної заготівки не досягається. Для досягнення компактного без пористого стану необхідне виконання умови  $t_k \leq t_o$

Наявність оболонки сипкого тепло ізолятора, в яку поміщається шихтова заготівка, значно збільшує час остигання продуктів СВС і приводить до виконання умови досягнення компактного без пористого стану. Газопроникність теплоізоляційної оболонки також важлива, вона дозволяє відводити гази, які виділяються при СВС, і сприяє досягненню без пористого стану. Перевагою даної схеми є простота проведення процесу СВС-пресування, недоліком - трудність збереження форми, заданої початкової шихтової заго-

товки. Останнє пояснюється тим що в даній схемі тепло ізолююча оболонка з сипкого матеріалу деформується при пресуванні спільно з цільовим продуктом і спотворює його початкову форму.

У разі габаритних заготовок з масою багато більше 1 кг час охолодження продуктів СВС є великим. Тут немає необхідності використовувати сипкий тепло ізолятор навкруги шихтової заготовки, що дозволяє одержувати компактні твердосплавні заготовки заданої форми, які вимагають меншої механічної обробки в розмірі.

## **7.5 Термодинамічний аналіз протікання термохімічних реакцій в системі Ti-Al**

Розробка нових матеріалів з покращеними фізико-механічними характеристиками для роботи при екстремальних умовах є актуальною темою у авіаційній галузі. Відомо, що велика увага серед розробників та науковців надається сплавам на інтерметалідній основі системи Ti-Al [7.11]. Це обумовлено цілою ланкою високих показників властивостей даних сполучень. Попре це, деякі недоліки цих сплавів пов'язані зі складностями і особливостями їхньої технології отримання. Так, процес спікання порошків металів, що мають діаграму стану з інтерметалідними сполученнями протікає при нестационарних температурних умовах, що ускладнює умови дослідження фазоутворення під час реакційного синтезу легкоплавкого та тугоплавкого компонентів. Тому дедалі більшого значення набуває проведення термодинамічного аналізу реакцій утворення титан-алюмінієвих сплавів і насамперед визначення максимальних адіабатичних температур процесу і термодинамічних властивостей.

Раніше було опубліковано і показано можливість визначення максимальних адіабатичних температур процесу і термодинамічних властивостей інтерметалідних сплавів на прикладі нікель-алюмінієвих сплавів

[7.12]. Проте бракує таких відомостей для інтерметалідної системи титан-алюміній. Це обумовлено відсутністю в довідковій літературі даних про їх термодинамічні властивості, зокрема, теплоємність та ентропію. В той же час відомі різні емпіричні і напівемпіричні методи оцінки перерахованих величин [7.13,7.14]. Тому безперечний інтерес представляє виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів з використанням таких методів, що дозволяють з достатньою мірою оцінювати невідомі величини.

Дана робота присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які можливі під час одержання інтерметалідних титан-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, розглядаючи цю процедуру як метод, котрий дозволяє оцінити найбільш вірогідні хімічні перетворення, що сприяє з'ясуванню механізму протікання й утворення інтерметалідних сплавів.

Особливість діаграми стану системи Ti-Al полягає в тому, що в ній утворюється цілий спектр інтерметалідних сполучень (див. рис. 7.1): два інтерметалідних сполучення з широкими областями гомогенності ( $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ -TiAl); два – з вузькими областями гомогенності (TiAl<sub>2</sub> і TiAl<sub>3</sub>) і цілий ряд метастабільних фаз в області складів Ti<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub> і Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>. Кінцевою метою при отриманні багатокомпонентних інтерметалідних сплавів, як відзначають багато дослідників, є сполучення Ti<sub>3</sub>Al, TiAl, TiAl<sub>2</sub> і TiAl<sub>3</sub>. Тому саме ці інтерметалідні фази вибрані об'єктами дослідження. Решта перерахованих фаз не розглядаються через або розпаду при первинному структуроутворенні, або зникнення на етапі вторинного структуроутворення.

З алюмінідів титану найбільший інтерес представляє фаза  $\gamma$ -TiAl. Зазначена фаза володіє кращим поєднанням жаростійкості та механічних властивостей, а також характеризується значною областю гомогенності, що дозволяє в широких межах варіювати склад інтерметалідного сплаву та може бути вибраною як основа для титан-алюмінієвих сплавів.

Для з'ясування механізму утворення титан-алюмінієвих сплавів за умов СВС слід розрахувати адіабатичну температуру реакцій утворення інтерметалідних сполучень і їх термодинамічні властивості. Температури СВС-процесів, зазвичай, розраховують у припущенні адіабатичності, тобто відсутності теплових втрат із зони реакції, для випадку повного перетворення реагентів на кінцеві продукти. При цьому повинна виконуватися рівність ентальпії вихідних речовин за початкової температури  $T_0$  та кінцевих продуктів за  $T_{ad}$  [7.12,7.16]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = \Delta H = Q_x, \quad (7.1)$$

де  $T_{ad}$ ,  $T_0$  – адіабатична та початкова температури реакцій, відповідно;  $Q_x$  – тепловий ефект реакції. Дані підсумовуються щодо всіх продуктів реакції.

Якщо утворюється один продукт, рівняння (7.1) приймає вигляд [7.12, 7.16]:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT = Q - \mu \cdot L, \quad (7.2)$$

де  $C_p(T)$  – теплоємність;

$Q$ ,  $L$  – теплота утворення та теплота плавлення продукту, відповідно;

$\mu$  – доля високотемпературної (рідкої) фази у продукті синтезу:

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{при } T_{ad} < T_{пл} \\ 1 & \text{при } T_{ad} > T_{пл} \end{cases}. \quad (7.3)$$

Якщо  $T_{\dot{a}\dot{a}} = \dot{O}_{i\dot{e}}$ , то  $0 < \mu < 1$ . Частку високотемпературної фази для випадку  $T_{\dot{a}\dot{a}} = \dot{O}_{i\dot{e}}$  можна визначити за формулою [7.11, 7.12]:

$$\mu = \frac{Q - \bar{c} \cdot (T_{i\dot{e}} - \dot{O}_0)}{L}, \quad (7.4)$$

де  $\bar{c}$  – теплоємність продуктів реакції, усереднена щодо температурного діапазону  $T_0 \dots T_{\dot{a}\dot{a}}$ .

Таким чином, для розрахунків адіабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполучень  $\Delta H_{298}$ , температурні залежності їх теплоємності  $C_p(T)$ , а також теплоту плавлення  $L$ .

Найбільші складнощі під час термодинамічного аналізу виникають у зв'язку з невивченістю температурних залежностей теплоємності сполучень, що утворюються. Теплоту утворення значної кількості цих сполучень наведено у в довідковій літературі [7.17, 7.18]. Для отримання рівнянь щодо визначення теплоємності, тобто визначення коефіцієнтів рівняння  $C_p(T) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}T + a_2 \cdot 10^5 T^{-2}$ , використовували рівняння Цагарейшвілі та Гвелесіані [15]:

$$a = \frac{a_0}{n} = \left( 5,95 - \frac{0,3C_{p298}^{am}\theta}{T_{nl}} \right); \quad (7.5)$$

$$b = \frac{a_1}{n} = \frac{0,34C_{p298}^{am}}{T_{nl}}; \quad (7.6)$$

$$c = \frac{a_2}{n} = 0,9 \left( a + b \cdot 298 - C_{p298}^{am} \right) \cdot 10^5. \quad (7.7)$$

де  $C_{p298}^{am}$  – стандартна грам-атомна теплоємність;

$n$  – кількість атомів у сполученні;

$\theta$  – характеристична температура.

Характеристична температура визначалася за формулою:

$$\theta = 1130 \left( \exp \frac{S_{298}^{am}}{3} - 0,78 \right)^{-1/2}. \quad (7.8)$$

Температури плавлення та поліморфних перетворень визначали з діаграми стану. Відсутні значення ентропії інтерметалідів, що утворюються, розраховували за формулою Істмена [7.16]:

$$S_{298}^{\circ} = R \left( \frac{3}{2} \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - \frac{3}{2} \ln T_{nl} \right) + a, \quad (7.9)$$

де  $A_{cp}$  – молекулярна маса сполучення, що віднесена до атомів у ньому;

$V_{cp}$  – середній атомний об'єм;

$T_{i\ddot{e}}$  – абсолютна температура плавлення сполучення;

$a$  – константа, що дорівнює  $a = 52,3$  Дж/(моль·К).

За рівнянням теплоємності та довідковими даним про теплоту утворення виконували розрахунок  $T_{\dot{a}\ddot{a}}$  згідно співвідношенням (7.2). Спочатку обчислювали тепловий ефект за формулою [7.16]:

$$\Delta H(T_{nl}) = \int_{T_o}^{T_{nl}} C_p(T) dT \quad (7.10)$$

та порівнювали його із  $Q$ .

За  $\Delta H(T_{i\ddot{e}}) > Q$  адіабатична температура  $T_{\dot{a}\ddot{a}}$  була менше температури плавлення продукту  $T_{i\ddot{e}}$  та її значення знаходили з рівняння (7.2). Якщо

$\Delta H(T_{i\bar{e}}) < Q$ , то  $\dot{\Delta}_{\bar{a}\bar{i}} \geq T_{i\bar{e}}$  і необхідно враховувати плавлення продукту, що утворюється [11].

Результати розрахунків адіабатичної температури горіння інтерметалідних сполучень системи «титан-алюміній» наведено у табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Адіабатичні температури утворення інтерметалідів *Ti-Al*

Фаза	$T_{i\bar{e}}$ , К	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$T_{\bar{a}\bar{i}}$ , К
<i>TiAl</i>	1733	- 75,39	23,46	1654
<i>TiAl<sub>2</sub></i>	1273	- 25,00	26,41	1171
<i>TiAl<sub>3</sub></i>	1613	- 146,44	22,80	1517
<i>Ti<sub>3</sub>Al</i>	1313	- 98,32	29,07	1185

Термодинамічний аналіз показав, що для більшості інтерметалідних фаз системи «титан-алюміній» адіабатична температура горіння нижче температури плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення ( $T_{ад} < T_{пл}$ ). Ця умова не є достатньою для протікання реакції в системі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу за звичайних умов ( $T_0 = 298$  К). Тому для здійснення реакції синтезу необхідний попередній підігрів. Для синтезу в режимі горіння в системі Ti-Al достатньо підігріти до температури 400-600 К.

Далі проводили розрахунки термодинамічних властивостей інтерметалідних сполучень. Розрахунки ентальпії утворення енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному інтервалі виконано з використанням класичного рівняння ізотерми Вант-Гоффа та довідкових даних щодо стандартних величин ентальпії утворення, ентропії, температурних рядів теплоємності, а також температури і теплових ефектів фазових переходів [7.17].

Термодинамічні розрахунки стійкості інтерметалідних сполучень, як і інших хімічних сполучень, засновано на використанні рівнянь Гіббса-

Гельмгольца, що характеризують залежність змінювання вільної енергії Гіббса від температури [7.19]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ, \quad (7.11)$$

де  $\Delta G_T$  – вільна енергія Гіббса, кДж/моль;

$T$  – температура, К;

$\Delta H_T^\circ$  – ентальпія утворення, кДж/моль;

$\Delta S_T^\circ$  – ентропія, Дж/(моль·К).

У разі протікання в системі  $Me-Al$  реакції утворення інтерметаліду за рівнянням:



стандартна ентальпія утворення й ентропія даної хімічної реакції розраховується таким чином [7.19]:

$$\Delta H_{298}^\circ = \nu_1 \sum \Delta H_{298}^\circ_{\text{прод}} - \nu_2 \sum \Delta H_{298}^\circ_{\text{исх}}; \quad (7.13)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \nu_1 \sum \Delta S_{298}^\circ_{\text{прод}} - \nu_2 \sum \Delta S_{298}^\circ_{\text{исх}}, \quad (7.14)$$

де  $\nu_1, \nu_2$  – стехіометричні коефіцієнти, відповідно, продуктів реакції та вихідних речовин.

Далі для реакцій утворення сполучення  $Me_xAl_y$  за формулою (7.12) розраховували енергію Гіббса за стандартної температури.

Далі з використанням рівняння Кирхгофа розраховувалися змінювання ентальпії та ентропії інтерметалідів за необхідної температури  $T$  [7.19]:



$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (7.15)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (7.16)$$

де  $\Delta C_p$  – змінювання теплоємності залежно від температури, Дж/(моль·К).

Наступним етапом розраховували змінювання енергії Гіббса ( $\Delta G_T$ ) даного інтерметаліду за температури  $T$  [7.19]:

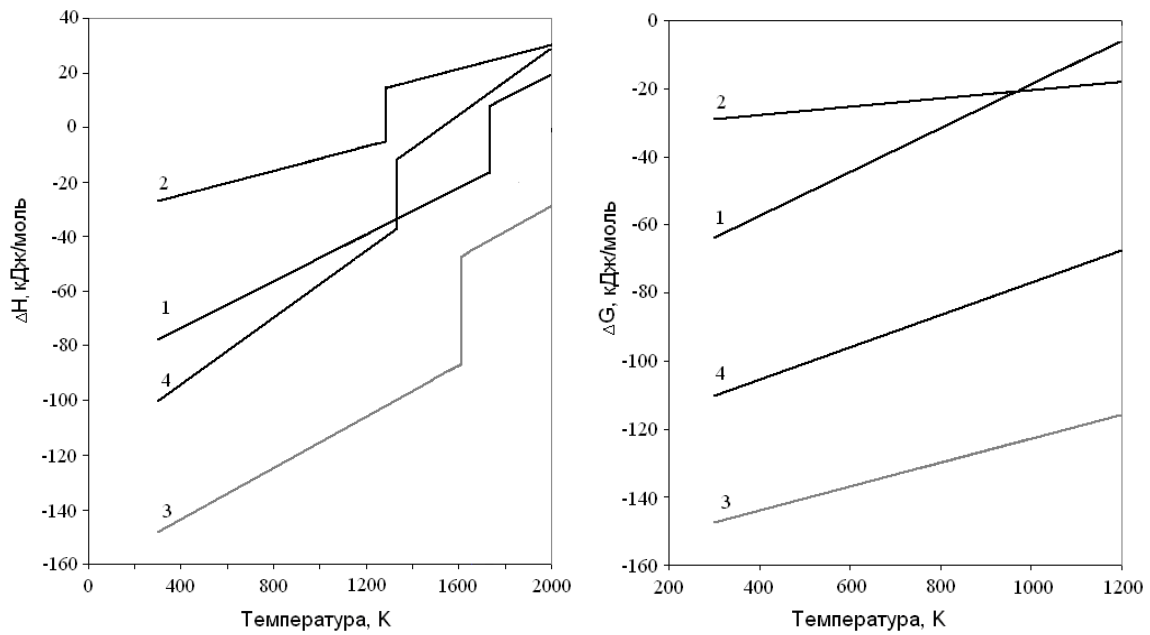
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (7.17)$$

Розрахунки виконували у широкому інтервалі температури. Початковою температурою для розрахунків вибрано стандартну температуру 298 К, а кінцевою – максимальну температуру плавлення інтерметаліду ( $T_{i\bar{v}}$ ). Для кожного інтерметалідного сполучення у даному інтервалі температур значення  $\Delta H_T$  і  $\Delta G_T$  розраховували з кроком  $\sim 200$  К. Значення термодинамічних функцій визначали також за температури плавлення алюмінію (933 К). Для деяких сполучень розрахунки виконували з використанням програми «TERRA» [7.20], яка складається з інформаційного фонду, та містить відомості про термодинамічні властивості індивідуальних речовин і комплексу програм, що здійснюють розрахунок параметрів рівноважного стану хімічно реагуючих систем.

Для ряду даних інтерметалідних сполучень у літературних джерелах і програмних продуктах, що використовують, немає початкових даних щодо головних фізико-хімічних величин. Тому для таких сполучень застосовували розглянуті раніше методики наближеного розрахунку термодинамічних характеристик, які адаптовано для інтерметалідів на основі алюмінію.

Результати виконаних розрахунків значень  $\Delta H_T$  і  $\Delta G_T$  у інтервалі температур  $298...T$  для хімічних сполучень, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію (*Ti-Al*) наведено на рис. 7.6. Розрахунки ентальпії показали, що в інтервалі температур  $298...T_{i\epsilon}$ , К теплові ефекти розглянутих хімічних реакцій мають значення  $\Delta H_T < 0$  і відповідно реакції відбуваються з виділенням теплоти. Аналізуючи залежність вільної енергії Гіббса від температури, можна зробити висновок про стійкість інтерметалідних сполучень, що утворюються в системі *Ti-Al*. Кожне сполучення системи характеризуються від'ємним значенням енергії Гіббса. Оцінка зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T$  під час утворення різних алюмінідів з алюмінію та титану показала, що у всьому температурному діапазоні найменшою енергією із стабільних інтерметалідів володіє фаза *TiAl<sub>3</sub>* (рис. 7.6). Декілька нижчою  $\Delta G_T$  може бути у метастабільних фазах *Ti<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>*, *Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub>* і *Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>*, але вона можуть формуватися тільки через декілька проміжних реакцій трансформації, що термодинамічно мало ймовірно.

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей під час одержання інтерметалідних титан-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, дозволили припустити наступну послідовність утворення інтерметалідних сполучень  $TiAl_3 \Rightarrow Ti_3Al \Rightarrow TiAl$ .



*a*

*б*

1 –  $TiAl$ ; 2 –  $TiAl_2$ ; 3 –  $TiAl_3$ ; 4 –  $Ti_3Al$

*a* – ентропії  $\Delta H_T$ ; *б* – енергії Гіббса  $\Delta G_T$

Рисунок 7.6 – Результати розрахунків термодинамічних властивостей інтерметалідної системи  $Ti-Al$

Таким чином, термодинамічний аналіз показав, що для системи  $Ti-Al$  адіабатична температура горіння нижче температури плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення, що є недостатньою умовою для протікання СВС-реакції за звичайних умов. Для здійснення реакції синтезу необхідний попередній підігрів системи до температури 400-600 К. Також, на підставі термодинамічного аналізу, встановлено послідовність протікання СВС-реакцій, які ведуть до створення  $\gamma-TiAl$  сплавів, що сприяє з'ясуванню механізму процесу їх утворення.

## 7.6 Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування

На основі результатів розглянутих вище робіт [7.1-7.7] і отриманих раніше власних результатів вивчення процесів СВС-пресування [7.21-7.23], зроблено спробу встановити основні закономірності деформації і структуроутворення, визначити шляхи і способи управління процесами формування структури і властивостей спресованих виробів в умовах СВС. Для вирішення проблеми використано метод математичного моделювання, при реалізації якого умовно можна виділити наступні основні етапи: ідеалізація внутрішніх властивостей заданого процесу (об'єкта) і зовнішніх впливів (побудова фізичної моделі); математичне формулювання поведінки фізичної моделі (побудова математичної моделі); вибір методу дослідження математичної моделі і проведення цього дослідження; аналіз отриманого математичного результату.

Для математичного опису процесу екструзії продукту високотемпературного синтезу необхідно визначити систему рівнянь, що враховує розподіл термодинамічних і реологічних властивостей продукту синтезу в прес-формі і калібрі. Вважаючи, що екструзія відбувається в умовах одностороннього стиснення продукту синтезу при відсутності тертя на стінках прес-форми, можна записати вихідні рівняння:

1. Рівняння нерозривності [7.24]:

$$\frac{\partial(\rho\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\rho_1V)}{\partial z} = 0. \quad (7.18)$$

2. Рівняння руху [7.24]:

$$\rho\rho_1\left(\frac{\partial V}{\partial t} + V\frac{\partial V}{\partial z}\right) = \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z} \quad (7.19)$$

з реологічними співвідношеннями

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)\frac{\partial V}{\partial z}, \quad (7.20)$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3}\mu + \xi\right)\frac{\partial V}{\partial z}. \quad (7.21)$$

де  $\rho$  – відносна щільність,

$\rho_1$  – щільність конденсованої фази,

$t$  – час,

$V$  – швидкість в'язкої течії,

$z$  – осьова координата,

$\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}$  – радіальне, тангенціальне і осьове напруги,

$\mu, \xi$  – зсувна і об'ємна в'язкості.

Залежність зсувної і об'ємної в'язкості продукту синтезу від його щільності має вид [7.24]:

$$\mu(\rho) = \mu_1\rho^m, \quad \xi(\rho) = \frac{4}{3}\mu(\rho)\frac{\rho}{1-\rho} \quad (7.22)$$

де  $\mu_1 = \mu_0 \exp(U/RT)$  – в'язкість нестискаючої основи матеріалу,

$\mu_0, U$  – фізичні константи,

$R$  – універсальна газова постійна,

$T$  – температура суміші,

$m$  – показник ступеня.

3. Рівняння теплопровідності [23]:

$$c_1 \rho \rho_1 \left[ \frac{\partial(\rho T_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V T_i)}{\partial z} \right] = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda(\rho) \frac{\partial T_i}{\partial z} \right] + \rho \rho_1 Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{2 \chi_i}{r_i} (T_i - T_0), \quad (7.23)$$

де  $T_i$  – температура матеріалу в матриці ( $i = 1$ ) і в калібрі ( $i = 2$ ),

$\lambda(\rho)$  – залежність від щільності теплопровідності матеріалу,

$\chi_i$  – ефективний коефіцієнт теплопередачі,

$r_i$  – радіус перерізу матриці і калібру,

$c_1 = (1 - \alpha)c_s + \alpha c_{TiAl}$  – теплоємність конденсованої фази;

$c_s = c_T c_0 + c_{Al}(1 - c_0)$  – теплоємність вихідної суміші,

$Q$  – тепловий ефект реакції утворення інтерметаліду TiAl,

$T_0$  – початкова температура.

Використовуючи рівняння (7.18) і співвідношення (7.19), (7.20), зміну щільності реагуючих в прес-формі порошкової системи можна записати у вигляді [7.22]:

$$\frac{\partial(\rho \rho_1)}{\partial t} = \frac{\rho \rho_1 N}{4/3 \mu + \xi} \quad (7.24)$$

де  $N$  – величина прикладеного тиску.

А рівняння теплового балансу продукту синтезу, з урахуванням ряда припущень, може прийняти такий вид [7.22]:

$$c_1 \rho \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \rho_1 Q_{TiAl} \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \chi_1 \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (7.25)$$

де  $S$  – загальна площа внутрішньої поверхні прес-форми,

$V$  – об'єм прес-форми

Рівняння (7.24) та (7.25) дозволяють провести кількісну оцінку параметрів процесу СВС-пресування синтезованого під тиском інтерметалідного з'єднання. Процес формування структури в синтезованому під тиском продукті розглядається в припущенні, що початковий розмір зерна відповідає розміру початкових частинок тугоплавкого компонента (титану), тобто  $D_0 = D_{\pi}$  ( $D_{\pi}$  - діаметр частинки титану).

Кінетика росту зерен в результаті рекристалізації синтезованого інтерметалідного продукту оцінюється з рівняння [7.24]:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{K(T_1)}{D^h}, \quad (7.26)$$

де  $D$  – початковий розмір (діаметр) зерна,

$K = k_0 \exp(-E_a/RT)$  – залежить від температури константа,

$k_0$  – передекспонента,

$E_a$  – енергія активації росту зерна,

$h$  – показник ступеня, за величиною близький до 1.

Величина деформації синтезованого продукту при екструзії визначається з рівняння:

$$\varepsilon \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2}. \quad (7.27)$$

Залежність розміру зерна синтезованого продукту від ступеня його деформації при екструзії описується емпіричним співвідношенням [7.22]:

$$D_{\varepsilon} = \frac{D}{\sqrt[3]{A \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{кр}} \right)^2}}, \quad (7.28)$$

де  $\varepsilon_{кр}$  – ступінь деформації, при якому відбувається утворення зародку рекристалізації ( $\varepsilon_{кр} \approx 0,1$ ),

$A$  – коефіцієнт форми перетину початкового зерна ( $4\pi/3 < A < 6$ ).

Кількісну оцінку розміру зерна в інтерметалідному продукті синтезу після екструзії можна провести, скориставшись рівнянням теплового балансу (7.25) і провівши в (7.26) заміну похідної за часом на похідну по температурі. Таким чином, провівши необхідні перетворення, для кінцевого розміру зерна інтерметалідних продукту при СВС-пресуванні можна записати [7.22]:

$$D_k = \sqrt{D_\varepsilon^2 + \frac{c\rho_0\rho_c r_2 RT_{ад}^2}{\chi_2 E_a (T_{ад} - T_0)} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ад}}\right)}. \quad (7.29)$$

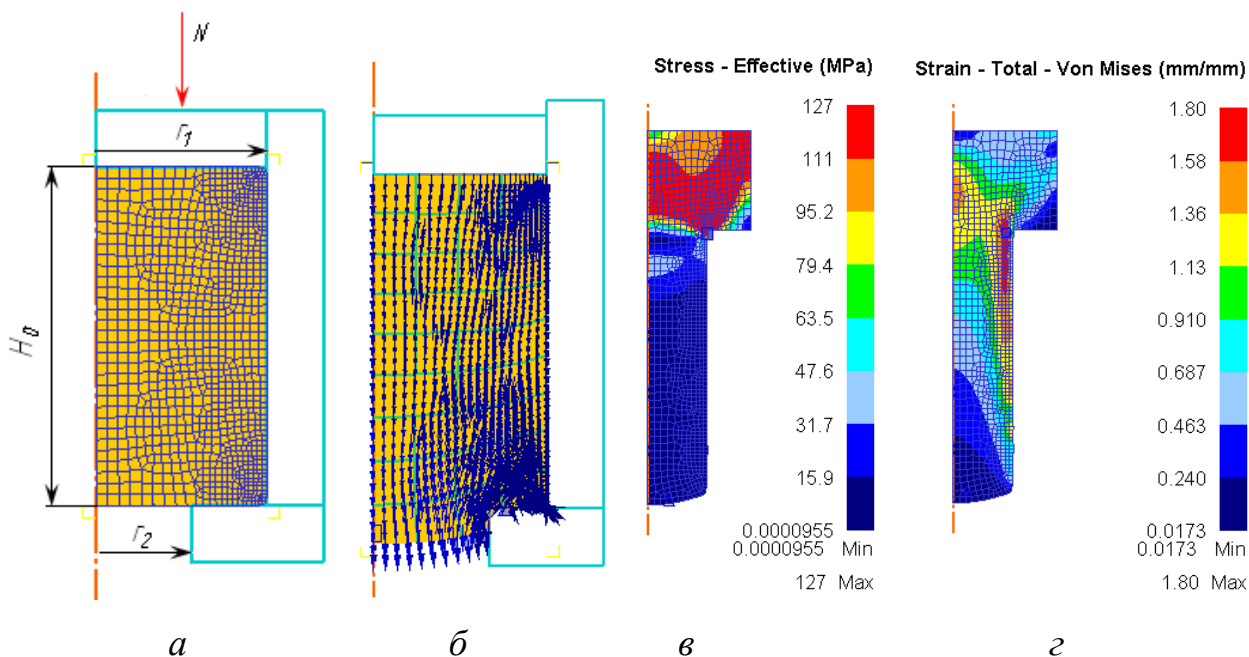
З рівняння (7.29) видно, що кінцевий розмір зерна в продукті СВС-пресування залежить від розміру зерна синтезованого в прес-формі продукту  $D_0$ , ступеня деформації  $\varepsilon$  синтезованого продукту при екструзії через калібр, адіабатичній температури синтезу екструдованого продукту  $T_{ад}$  і швидкості його охолодження (залежить від температури прес-форми  $T_0$ , радіусу його поперечного перерізу  $r_2$  і коефіцієнта теплообміну  $\chi_2$  синтезованого продукту зі стінками прес-форми).

Комп'ютерне моделювання процесів гарячої деформації інтерметалідних  $\gamma$ -TiAl сплавів виконано з використанням програмного комплексу Deform. Програма Deform - потужна система моделювання технологічних процесів, призначена для аналізу тривимірної поведінки металу при різних процесах обробки тиском. Програма заснована на методі кінцевих елементів, одному з найвідоміших, надійних і вживаних в даний час розрахункових методів. Автоматичний сітковий генератор дозволяє будувати оптимізовану кінцево-елементну сітку, згущаючи її в найбільш критичних зонах. Крім того, програма надає важливу інформацію про перебіг матеріалу і розподілі температур під час



процесу деформування, дозволяє моделювати повний перелік процесів обробки тиском і вирішувати завдання деформування і теплопередачі. При вирішенні термо-деформаційної задачі пресування  $\gamma$ -TiAl сплавів в програму Deform були інтегровані наступні вихідні дані:  $H_0 = 50$  мм,  $r_1 = 25$  мм,  $r_2 = 15$  мм (рис. 1, а),  $T_{ad}(TiAl) = 1654$  К,  $T_0 = 300$  К,  $\rho_0 = 0,6$ ,  $\rho_{Ti} = 4540$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{Al} = 2700$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu = 0,14$ ,  $\rho_{TiAl} = 3800$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{Ti} = 540$  Дж/кг·К,  $c_{Al} = 929,5$  Дж/кг·К,  $c_{TiAl} = 600$  Дж/кг·К,  $Q_{TiAl} = 8,1 \cdot 10^3$  кДж/кг,  $E_a(TiAl) = 79$  кДж/моль,  $D_{Ti} = 100$  мкм.

Результати моделювання напружено-деформованого стану TiAl сплавів представлені на рис. 7.7, в, г. Процес екструзії характеризується напругою всебічного стиснення, що забезпечує матеріалу найкращі в даних умовах пластичні властивості. Під впливом стискаючих напруг матеріал тече в напрямку найбільшого градієнта напружень – від поверхні пуансона, де вони мають максимальну величину, до калібру матриці (рис. 7.7, б), де на вільній поверхні витикаючого матеріалу нормальні напруження дорівнюють нулю.



а - вихідна заготовка для розрахунку, б - напрямок течії металу в заготівлі, в - картина розподілу інтенсивності напружень, г - інтенсивності деформацій

Рисунок 7.7 – Моделювання процесу СВС-пресування інтерметалідного TiAl сплаву в програмі Deform

Всебічне нерівномірне стиснення забезпечує матеріалу найбільш високу пластичність у порівнянні з іншими процесами обробки металу тиском, проте ця особливість процесу проявляється в умовах вкрай нерівномірних деформацій. В цьому випадку не завжди в повному об'ємі деформованого матеріалу діють тільки стискаючі напруги, безперервно зменшуються в напрямку екструзії від максимальних значень до нуля. Наявність різниці перетинів контейнеру і калібру матриці, сил контактної тертя і інших факторів призводить до того, що частинки матеріалу починають рухатися не тільки в напрямках найбільшої деформації, але і в поперечних напрямках. Останнє сприяє виникненню місцевих (додаткових) напружень, за величиною різних, напрямку і знаку, і появі розтягуючих напруг. Цьому сприяють переміщення частинок матеріалу по траєкторіях різної довжини зі швидкістю, зміною в процесі проходження їх через різні зони.

В умовах синхронізації теплових процесів СВС і динамічного компактування продукту синтезу можливо отримання компактного інтерметалідного сплаву з високодисперсною структурою, розмір зерен в якому значно менше, ніж у сплавах, отриманих методами лиття, спікання або ударно-хвильової дії на синтезований продукт. Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації продукту синтезу і високих швидкостей охолодження (рис. 7.8). Високотемпературний синтез інтерметалідного з'єднання  $\gamma$ -TiAl в порошковій суміші чистих елементів в умовах СВС-пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу із середнім розміром зерна  $\sim 30$  мкм. Збільшення ступеня пластичної деформації синтезованого під тиском інтерметалідного продукту в умовах СВС-пресування дозволяє на порядок знизити розмір зерна в кінцевому продукті і навіть сформувати в інтерметалідному сплаві субмікросталічну зернисту структуру.

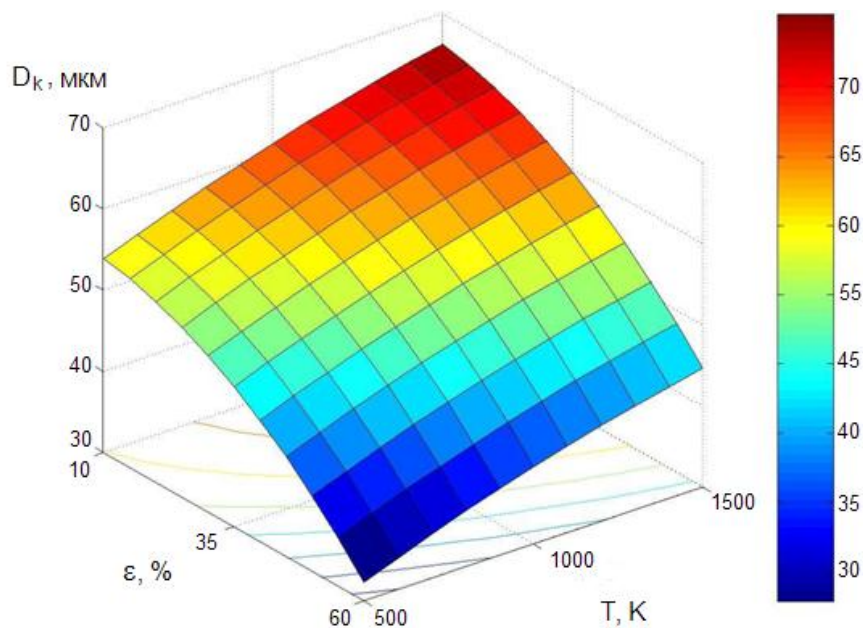


Рисунок 7.8 – Залежність розміру зерна інтерметаліду TiAl від ступеня і температури деформації в процесі СВС-пресування

Таким чином, запропоновано і реалізовано математичну модель, спрямовану на отримання  $\gamma$ -TiAl сплавів з заданою структурою і властивостями, заснована на використанні даних про особливості фізичного моделювання процесу СВС-пресування і програмного комплексу DEFORM. Високотемпературний синтез інтерметалідного з'єднання  $\gamma$ -TiAl в порошковій суміші чистих елементів в умовах СВС-пресування дозволяє отримати інтерметалідний сплав із середнім розміром зерна  $\sim 30$  мкм.

### **7.7 Ущільнення синтезованого матеріалу та встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів на склад та властивості інтерметалідних сплавів**

Аналіз літературних і отриманих експериментальних даних дозволяє запропонувати наступний механізм пресування продуктів високотемпературного реагування в режимі термохімії. Після проходження хвилі горіння по шихтової заготівлі матеріал являє собою високопористу

систему, що складається з утворених зерен тугоплавкої фази, рідкофазної складової (при наявності у вихідній суміші компонента, що має температуру плавлення нижче температури горіння) і вихідних компонентів, які не встигли вступити в реакцію у фронті і повільно продовжують реагувати. У початковий момент пресування ущільнення матеріалу, обумовлене взаємним ковзанням утворилися зерен один відносно одного (стадія ковзання) і їх укладанням з максимально можливою для даних умов щільністю, відбувається з дуже великою швидкістю. Роль мастила в цьому випадку виконує рідка фаза. Іноді це може бути і не встиг вступити у взаємодію компонент реакційної суміші.

Процес усадки матеріалу в результаті прослизання і акомодатії зерен протікає при малих навантаженнях і в надзвичайно короткі проміжки часу, а після його завершення ущільнення системи можливо лише при пластичній деформації зерен.

При збільшенні часу пресування починається пластичне деформування матеріалу. На цій стадії зерна тугоплавких сполук, що утворилися, ростуть, зливаються і деформуються під прикладеним тиском, в результаті чого відбувається різке закупорювання пор, а загальний рівень пористості матеріалу падає.

За остаточне ущільнення матеріалу відповідає процес дифузійного запливання пор, швидкість якого в значній мірі залежить від температури матеріалу і характеристик рідкої фази [7.25]. При низькій температурі або відсутності рідкої фази усадка матеріалу за рахунок дифузійного заліковування пористості може бути незначною або не відбувається взагалі.

Слід зазначити, що поділ процесу термохімічного пресування на три стадії є досить умовним, оскільки на кожній з них одночасно протікають всі процеси, що визначають ущільнення матеріалу. Йдеться тільки про переважне внесок кожного процесу в загальне ущільнення продукту синтезу на тій чи іншій стадії пресування.

За експериментальними даними, були отримані залежності (рис. 7.9)

зміни щільності структури в процесі навантаження (криві ущільнення) та визначено кути нахилу дотичних до кривої ущільнення в характерних точках (зонах).

Кут нахилу дотичної до кривої ущільнення в характерних точках (зонах) визначався зі співвідношення [26]:

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{q_{i+1} - q_i} \quad (7.30)$$

звідки

$$\alpha_i = \operatorname{arctg} \left( \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{q_{i+1} - q_i} \right) \quad (7.31)$$

де  $\rho$  – щільність інтерметаліду, г/см<sup>3</sup>;

$q$  – тиск пресування, МПа.

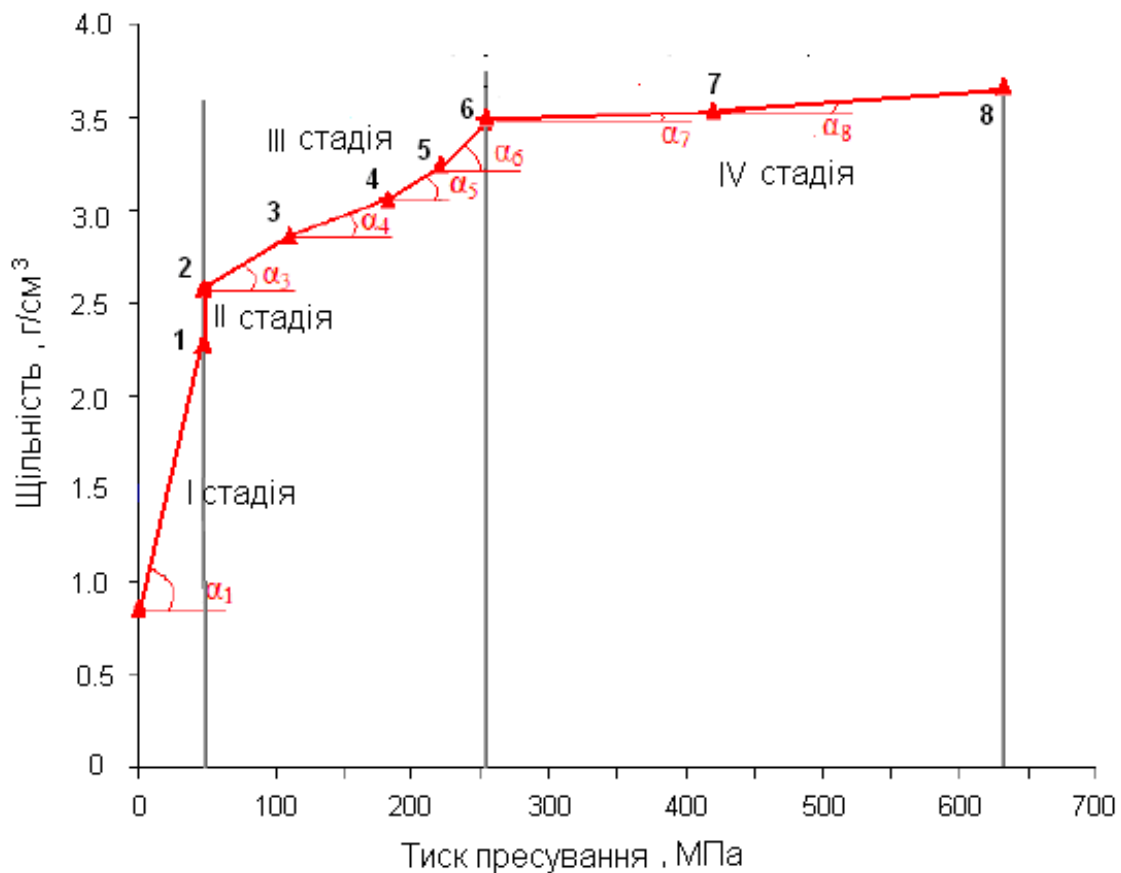


Рисунок 7.9 – Експериментальна крива ущільнення  $\gamma$ -TiAl сплаву при термохімічному пресуванні

Разом з тим, необхідно відзначити, що характер кривої (рис. 7.9): I - IV на ділянці, прикладений відповідний тиск від 0 до 650 МПа - одноманітний: монотонно зростаючий; має певний перегин, відповідна зміна кута нахилу дотичної (в діапазоні яких докладають тисків від 0 до 100 МПа - кут  $\alpha > 50^\circ$  (від  $58$  до  $73^\circ$ ); при тепловому самозайманні – кут  $\alpha$  різко збільшується до  $90^\circ$ , відбувається самоущільнення продукту синтезу за рахунок проходження хімічних реакцій; при тиску 100 ... 250 МПа – кут  $\alpha$  зменшується (від  $90$  до  $15^\circ$ ); при 250 ... 650 МПа – кут  $\alpha$  незначно зменшується і знаходиться в межах (від  $15$  до  $5^\circ$ ). Зміни кута нахилу носять загальний характер для представленої кривої, що знаходяться в одному діапазоні величин і, очевидно, вузлові точки перегинів визначають межі стадій ущільнення в даному діапазоні тисків. Різкий характер зміни нахилу кривої синтезованого інтерметалічного сплаву з рідкою фазою на ділянці тисків, які перебувають в діапазоні тиску 50 МПа, – кут  $\alpha$  має величину  $90^\circ$ , – дозволяє зробити висновок про деяке самоущільнення синтезованого продукту під час проходження теплового самозайманні (на 10 ... 15%). При досягненні тиску пресування більше 250 МПа відзначено зміна нахилу кривих, характер якої – монотонний, зростаючий (кут  $\alpha$  має невелике значення величини).

За результатами аналізу зміни кривих ущільнення запропонований метод фіксування характерних етапів структуроутворення при різних тисках (рис. 7.10), що є, на наш погляд, коректним і інформативним.

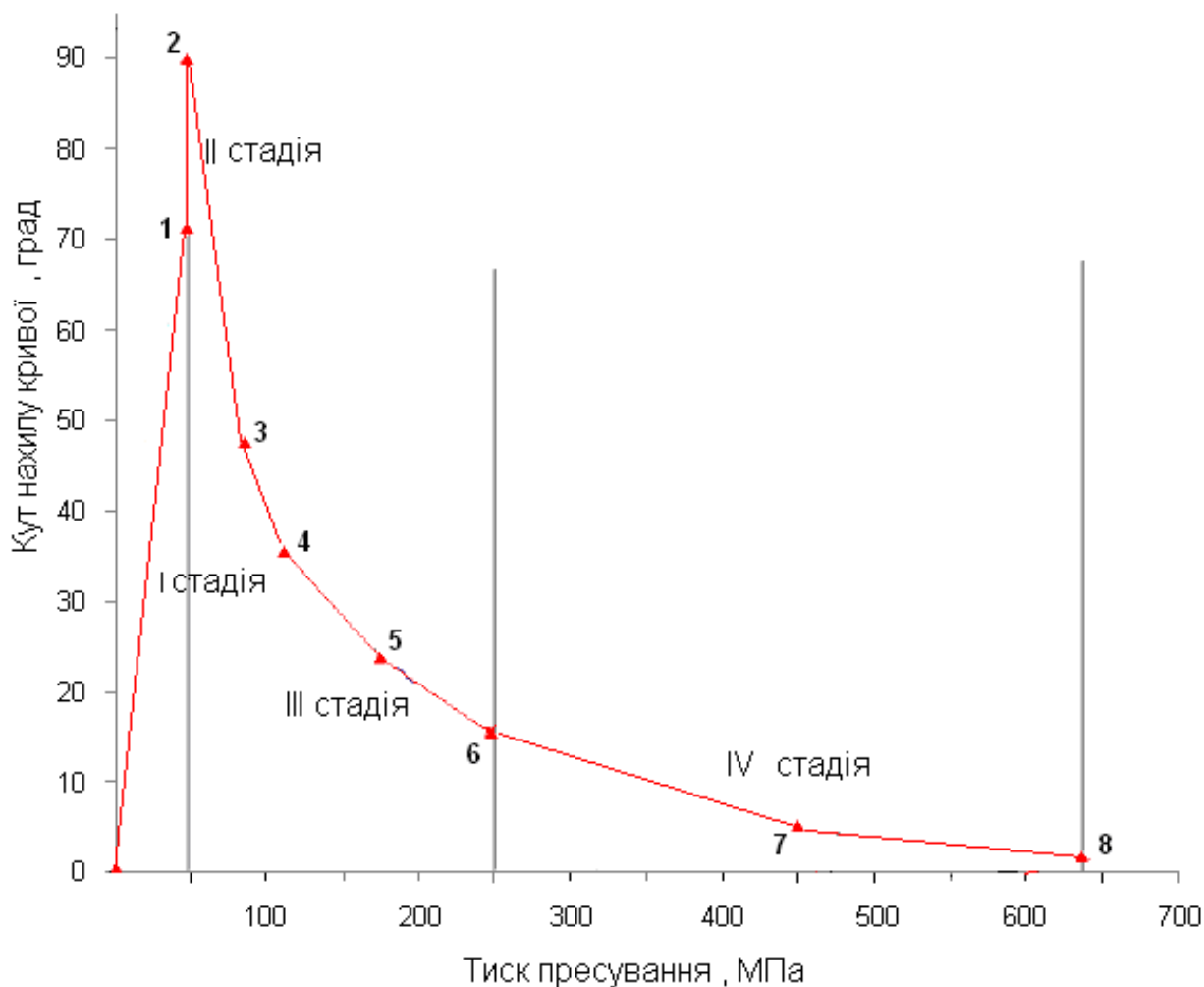


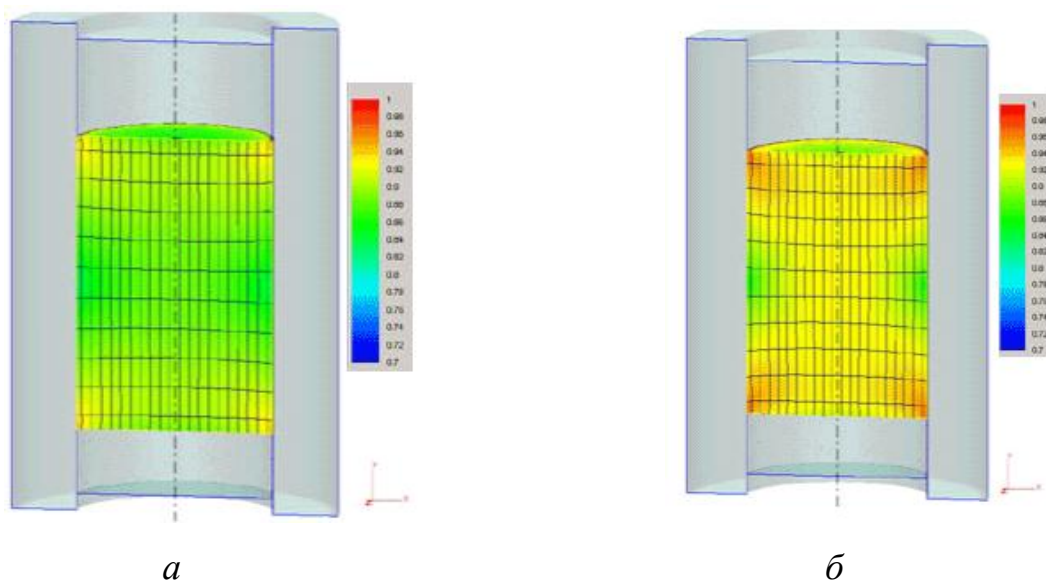
Рисунок 7.10 – Кут нахилу дотичної до кривої ущільнення

При тиску пресування, відповідному 650 МПа, встановлена величина відносної щільності, відповідна порядку 0,98 (від теоретичної). При цьому, слід зазначити, що механізм ущільнення на останній стадії – усталений, що полягає в руйнуванні замкнутих пор, транспортуванні заповнює фази в межінструментальний зазор і їх закритті, що дозволяє зробити висновок про можливість отримання безпорової структури ( $Q \rightarrow 0$ ) при подальшому збільшенні тиску без утворення перепресованих тріщин.

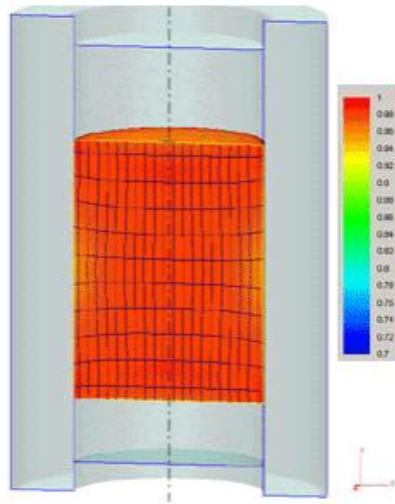
Математичне моделювання процесу здійснювали в спеціалізованій комп'ютерній програмі. При вирішенні термо-деформаційних завдання термохімічного пресування інтерметалідних сплавів при двосторонньому ущільненні в комп'ютерну програму були інтегровані реологічні властивості синтезованого інтерметалідних  $\gamma$ -TiAl сплаву  $\sigma = f(\epsilon, \dot{\epsilon}, T)$ , отримані

експериментально на сучасному пластометрі. Результати моделювання розподілу щільності за обсягом синтезованого продукту представлені на рис. 7.11. Згідно з отриманими результатами видно, що найбільш ущільненої є центральна частина заготовки, а зони, прилеглі до торцевих і бічних поверхнях заготовки, є зонами ускладненої деформації і мають мінімальну щільність. Схема напружень на заключній стадії процесу максимально наближається до всебічного стиску, що перешкоджає зростанню величини інтенсивності зсувів і відповідної їй кінцевої щільності. Збільшення інтенсивності деформацій можливо тільки з використанням схеми всебічного нерівномірного стиснення на всіх стадіях процесу, що позитивно позначається на зростанні щільності виробів.

Таким чином, експериментальні криві ущільнення і результати моделювання пресування синтезованого продукту (рис. 7.9-7.11) дозволяють зафіксувати чотири чітко виражених зони, що визначають стадійність структуроутворення при термохімічному пресуванні.







в

а – перша стадія; б – друга стадія; в – третя стадія

Рисунок 7.11 – Моделювання процесу ущільнення синтезованого інтерметалідного продукту при термохімічному пресуванні

Перша стадія пресування – від насипної щільності (характеристика вихідного матеріалу) до щільності порового рівня, характеризується переважно структурної деформацією, переукладання частинок, зміною порового простору. Ущільнення порошкової суміші відбувається за рахунок зменшення обсягів повітряних включень в матеріалі і закриття макропор. Наявність цієї стадії обумовлена властивостями стискаємості порошкового матеріалу. Щільність зразка також грає важливу роль в можливості здійснення режиму теплового самозаймання. Режим об'ємного теплового вибуху спостерігається тільки для зразків високої щільності 55-70%.

Друга стадія – стадія теплового самозаймання – наголошується стрибкоподібне зростання відносної щільності, що свідчить про деяке самоущільненням  $\gamma$ -TiAl сплаву в процесі синтезу, мабуть, під дією сил поверхневого натягу. Відбувається початкова стадія структуроутворення алюмініду титану – плавлення алюмінію, викликане тепловим імпульсом, і його подальше розтікання по каналах капілярно-пористого середовища. Подальша

дифузія атомів алюмінію в решітку частинок титану призводить до зародження в дифузійній зоні інтерметалідних з'єднання  $TiAl_3$ .

Третя стадія – ущільнення характеризується структурною деформацією. Гранична щільність стадії 85 ... 92%. У системі, яка містить 39,6% мас. Al, шар, раніше утворився обмежує переміщення атомів алюмінію в титановий матеріал. При цьому відбувається нарощування шару  $TiAl_3$ , що призводить до обіднення алюмінієвої маси і подальшого зародження моноалюмініду титану. При поширенні процесу вглиб титанової маси концентрація алюмінію зменшиться, що стане причиною зародження інтерметаллида  $TiAl$ .

Четверта стадія – заключна стадія структуроутворення стане вирівнювання складу інтерметалідних шарів, в першу чергу завдяки перекристалізації  $TiAl_3$  в  $TiAl$  і вторинному структуроутворенню  $Ti_3Al$  в результаті розчинення внутрішнього титанового ядра. В останній стадії ущільнення, щільність пресування досягає 98...99% від теоретичної, що відповідає вимогам, що пред'являються до сильно завантаженим деталей. Залишкова пористість інтерметаллида становить 1 ... 3%.

Встановлено, що зміна пористості інтерметалідних сплавів при СВС-пресуванні в значній мірі залежать від температури початку пресування, яка визначається температурою синтезу складу і часу витримки при тиску  $\tau_v$ . Для отримання безпористого матеріалу при СВС-пресуванні необхідно, щоб в продуктах синтезу в достатній кількості присутня рідка фаза, добре змочує тугоплавкі зерна і володіє великим часом існування.

## **7.8 Експериментальні дослідження процесів отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування**

На відміну від систем з легкоплавку евтектикою (Ni-Al), в системі Ti-Al інтенсивна екзотермічна реакція починається при температурі плавлення алюмінію 933 К, коли значна частина алюмінію вже розплавилася. Аналіз

експериментально встановленої залежності температури процесу від часу синтезу показує (рис. 7.12), що протягом перших 100 секунд протікає процес інертного лінійного нагрівання, і тільки при досягненні температури плавлення алюмінію 933 К починається швидке зростання температури (стадія теплового самозаймання). При цьому збільшення температури до максимального значення 1654 К відбувається всього за 2 ... 3 секунди, потім 4..5 секунд зберігається максимальне значення температури після чого починається процес охолодження зразка.

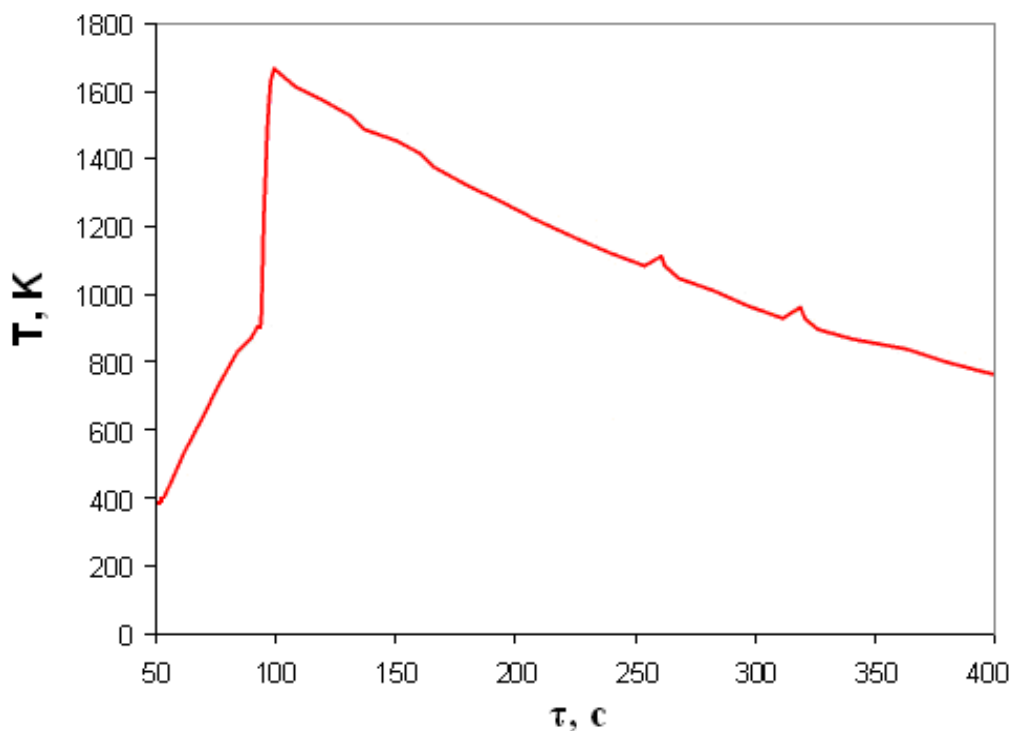


Рисунок 7.12 – Залежність температури процесу від часу протікання реакції при тепловому самозайманні порошкової суміші Ti-Al

Загальний вигляд синтезованих методом СВС зразків зі сплаву на основі алюмініду титану TiAl показаний на рис. 7.13.



Рисунок 7.13 – Загальний вигляд зразків алюмініду титану, синтезованого методом СВС

Дослідження пористості методом гідростатичного зважування показали, що зразок, що не піддавався подальшому пресуванню після проходження синтезу, мав загальну пористість  $40 \pm 1,5\%$ , закрита пористість становила  $37,8\%$ , відкрита –  $2,2\%$ . Отримані значення пористості пояснюються цілою низкою чинників. По-перше, негативним об'ємним ефектом реакцій СВС, пов'язаним з тим, що молярний об'єм продуктів СВС синтезу зазвичай менше молярного об'єму реагентів. По-друге, виділенням домішкових газів при перетворенні шихти в кінцевий продукт. При звичайному спіканні матеріалів таких ефектів не спостерігається. Слід зазначити, що подальше зниження загальної пористості зразків з  $\gamma$ -TiAl сплаву залежить від величини тиску, часу витримки під тиском і температури пористої заготовки після проходження теплового вибуху, що відповідає за температуру початку пресування.

Дослідження закономірностей тепловиділення при тепловому самозайманні дозволило встановити наступну послідовність перетворень при утворенні фази  $\gamma$ -TiAl. Початкова стадія структуроутворення алюмінідов титану – плавлення алюмінію, викликане тепловим імпульсом, і його подальше розтікання по каналах капілярно-пористого середовища (в силу цього першу стадію можна назвати стадією інертного нагрівання досить умовно, так як взаємодія реагентів і тут йде, але воно слабке, з малим тепловим ефектом у

порівнянні з теплопереходом від зовнішнього джерела, і практично не впливає на будь якій температур від часу.

Подальша дифузія атомів алюмінію в решітку частинок титану призводить до зародження в дифузійній зоні інтерметалідних з'єднання  $TiAl_3$ .

Розрахунок температурно-часової залежності дозволив визначити наступне рівняння:

$$t = 8,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{78676}{RT}\right), \quad (7.32)$$

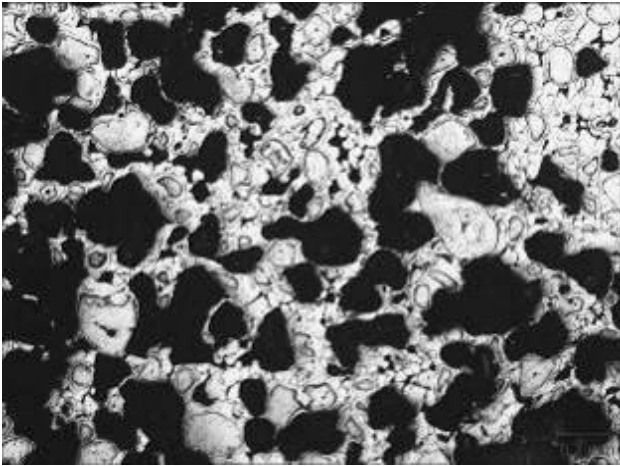
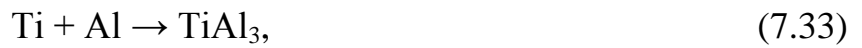
яке дозволяє визначити енергію активації утворення перших інтерметалідних кристалів в системі  $Ti-Al \sim 79$  кДж.

Швидкість утворення перших кристалів інтерметалідних фази визначається виразом:

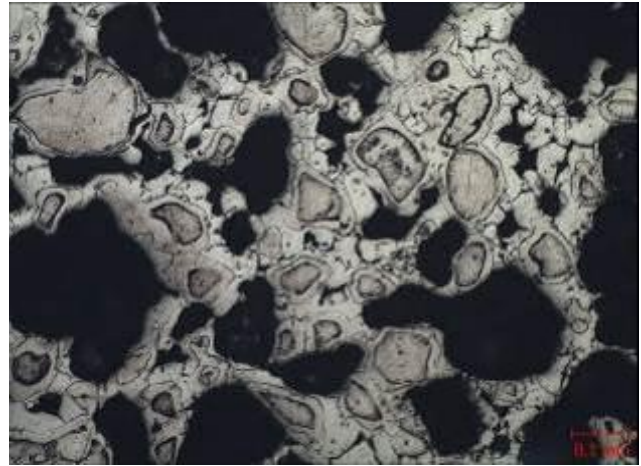
$$u = 7,2 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{78676}{RT}\right). \quad (7.33)$$

При утворенні інтерметаліду виникають внутрішні стискають і зовнішні стягують напруги, при цьому відбувається нарощування шару  $TiAl_3$ , що призводить до збіднення алюмінієвої маси і подальшого зародження моноалюмініду титану ( $\gamma-TiAl$ ). При поширенні процесу вглиб титанової маси концентрація алюмінію зменшиться, що стане причиною зародження інтерметаліда  $Ti_3Al$ . Заключною стадією структуроутворення є вирівнювання складу інтерметалідних шарів, в першу чергу завдяки перекристалізації фази  $Ti_3Al$  в  $TiAl$  (рис. 7.14).

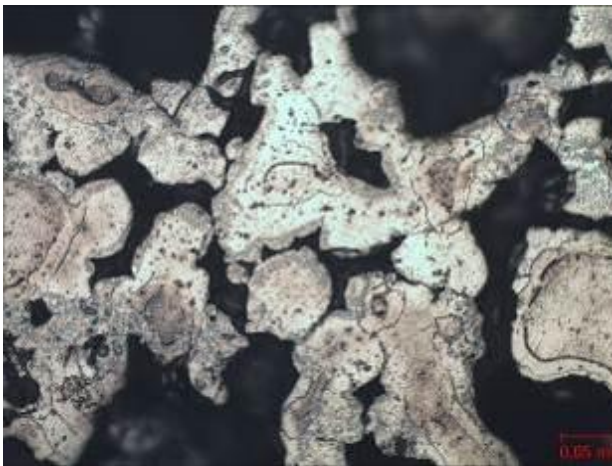
Дослідження даних закономірностей дозволило встановити наступну послідовність хімічних реакцій:



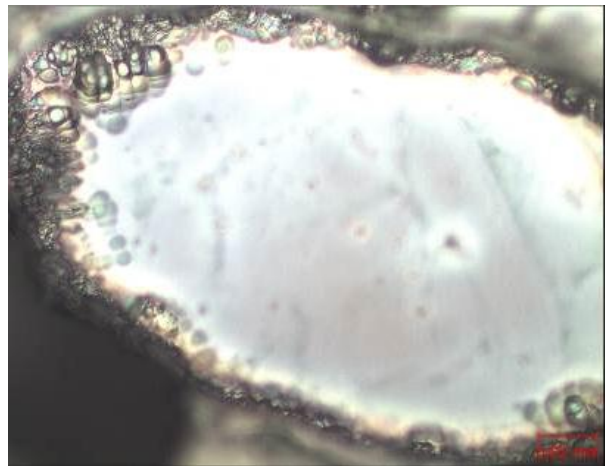
*a*



*б*



*в*



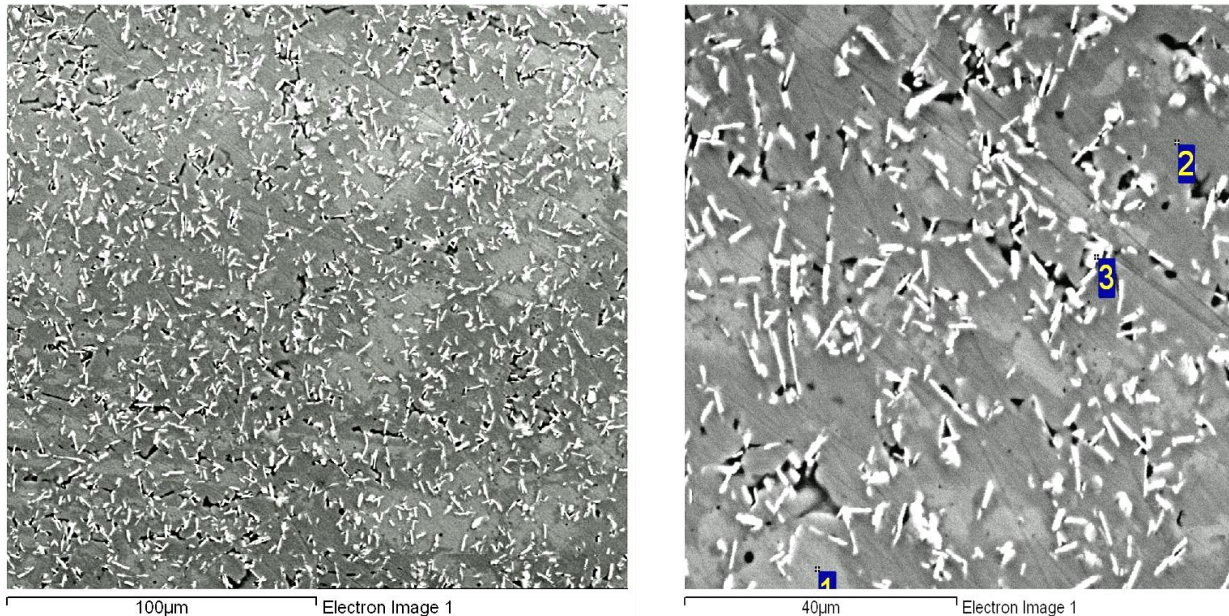
*г*

*a* – x50; *б* – x100; *в* – x200; *г* – x500

Рисунок 7.14 – Формування структури  $\gamma$ -TiAl сплаву в процесі синтезу

Таким чином, встановлено, що особливість системи Ti-Al полягає в тому, що нижче температури 1300 К в даній системі відбувається одностороннє розчинення рідкого алюмінію в твердому титані, а вище цієї температури розчинність твердого титану в розплаві помітно збільшується. На цій стадії відбувається основне перетворення продукту, в розплаві алюмінію

кристалізуються зерна нової фази  $\text{TiAl}$  і  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Зі скороченням частки розплаву реакція гальмується. Результати мікроаналізу виявили рівномірне і дрібнодисперсний розподіл алюмінію титану  $\text{TiAl}$  (рис. 7.15). Аналіз структури синтезованих методом СВС зразків показав, що система  $\text{TiAl}$ , як і було передбачено, є двофазної:  $\text{TiAl}$  сірого кольору і  $\text{Ti}_3\text{Al}$  білого кольору.

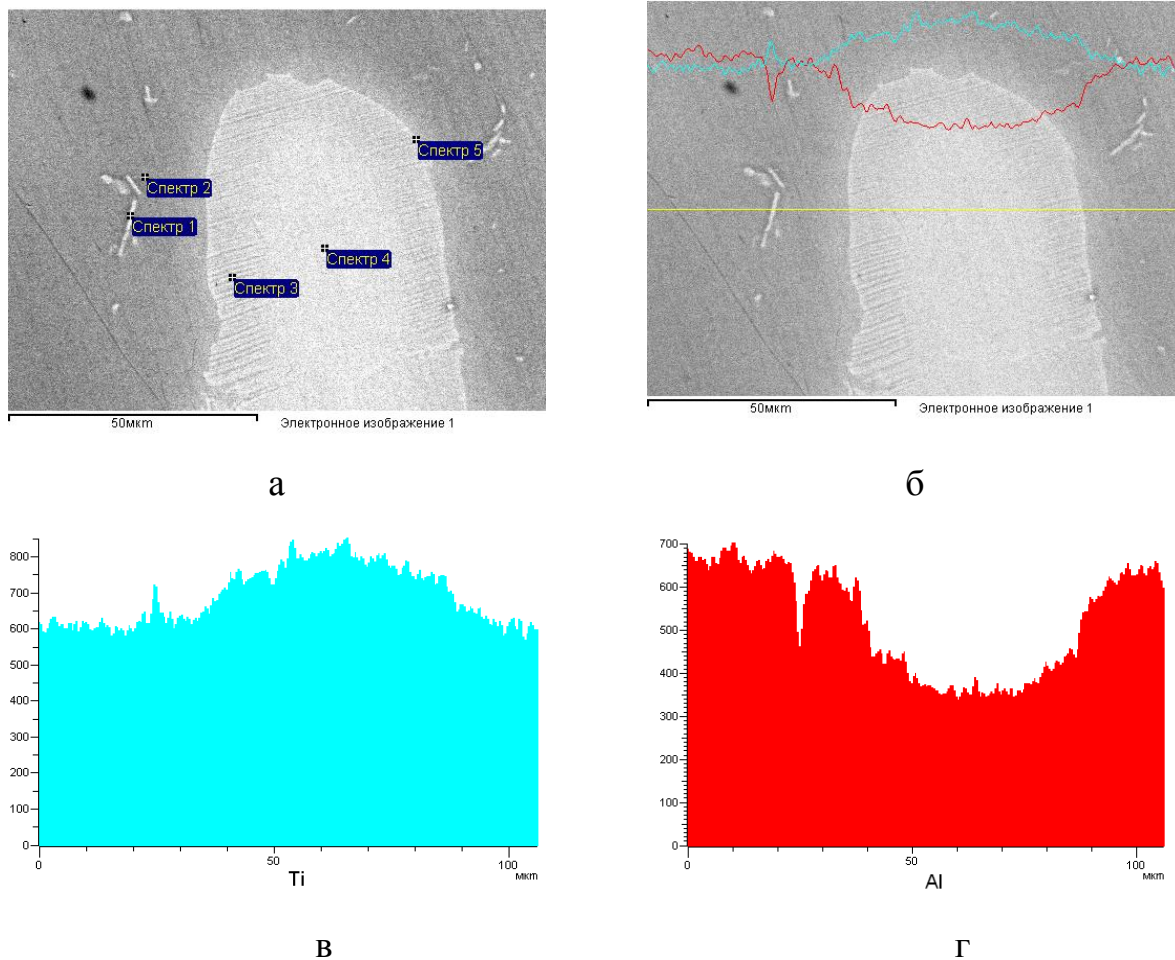


1 – фаза  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ; 2 –  $\gamma\text{-TiAl}$ ; 3 -  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$

Рисунок 7.15 – Результати мікроструктурного аналізу отриманого алюмініду титану

Із застосуванням мікрорентгеноспектрального аналізу визначали хімічний склад сплаву в різних ділянках мікрошліфу поверхні (рис. 7.16). Вміст компонентів визначали в атомних і масових відсотках. В результаті кількісного аналізу встановлено, що матриця (сіра область)  $\gamma\text{-TiAl}$  сплаву має склад в масових відсотках: 38,62% Al і 61,38% Ti, що відповідає інтерметалідних фазі  $\text{TiAl}$  (рис. 7.16 *a*, спектр 2). Витягнуті, білі за кольором області, за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 7.16, *a*, спектр 4) представляють собою інтерметалід складу  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , з вмістом елементів в масових відсотках: 22,83% Al і 77,17% Ti.

Поблизу цих включень, а в деяких випадках і всередині їх виявлені дисперсні зміцнюючі фази. Показання точкового хімічного аналізу (рис. 7.16, а, спектр 1) дозволили ідентифікувати їх як інтерметалід  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , що містять в масових відсотках – 28,19% Al і 71,81% Ti. Це узгоджується з результатами, отриманими в роботах [7.27-7.29].



а – місця визначення точкового хімічного аналізу сплаву; б – зміна інтенсивності випромінювання при русі; в – розподіл титану; г – розподіл алюмінію

Рисунок 7.16 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу  $\gamma\text{-TiAl}$  сплаву

Для уточнення отриманих даних проводили мікрорентгеноспектрального аналіз по лінії (рис. 7.16, б). У лівій частині траєкторії сканування відзначені піки алюмінію, що підтверджує кристалізацію інтерметалідних фази в сплаві в



вигляді моноалюмініду титану  $TiAl$ . Подальший рух по траєкторії сканування (рис. 7.16, б) в область фази витягнутої форми показує зростання вмісту титану. Це узгоджується з результатами точкового аналізу і вказує на утворення інтерметалідних фази  $\alpha_2-Ti_3Al$ .

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу дозволили довести отримання в  $\gamma-TiAl$  сплаві двофазної структури з інтерметалідних фазами  $TiAl$  і  $Ti_3Al$ . Також, встановлено, що внаслідок високої температури синтезу, в процесах СВС має місце самоочищення продукту від домішок, що зводить до мінімуму ймовірність появи домішкових атомів. Визначення на мікроскопі SUPRA 40WDS в СВС-сплаві кисню, вуглецю та інших домішок не показала їх наявності.

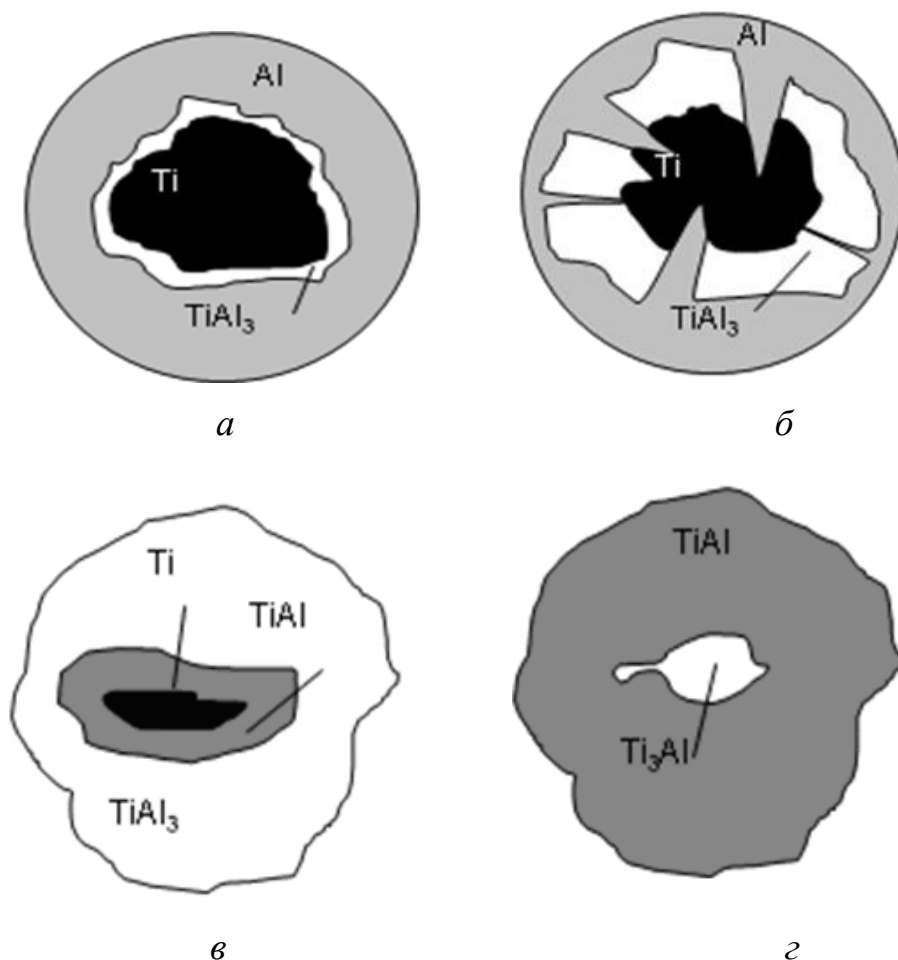
Таким чином, виходячи із запропонованої раніше моделі [7.27] і експериментальними даними [7.28, 7.29], можливо стверджувати, що механізм структуроутворення у великій мірі залежить від складу початкової реакційної суміші.

Початкова стадія структуроутворення алюмінідів титана - плавлення алюмінію, викликане тепловим імпульсом, і його подальше розтікання по каналах капілярно - пористого середовища. Подальша дифузія атомів алюмінію в решітку частинок титана призводить до зародження в дифузійній зоні інтерметалідного з'єднання  $TiAl_3$  (рис. 7.17, а). При утворенні інтерметаліду виникають внутрішні стискуючі і зовнішні стягуючі напруги, що можуть призвести до руйнування даного інтерметаліду. В системі, що містить 39,6 % мас. Al, шар, що раніше утворився, обмежує переміщення атомів алюмінію в титановий матеріал. При цьому відбувається нарощування шара  $TiAl_3$ , що призводить до обіднення алюмінієвої маси і подальшого зародження моноалюмініду титана (рис. 7.17, б).

При розповсюдженні процесу углиб титанової маси концентрація алюмінію зменшиться, що стане причиною зародження інтерметаліду  $Ti_3Al$  (рис. 7.17, в). Заключною стадією структуроутворення стане вирівнювання

складу інтерметалідних шарів, в першу чергу завдяки перекристалізації  $Ti_3Al$  в  $TiAl$  (рис. 7.17, *г*).

В системі реагентів з концентрацією алюмінію 66,7 % мас. головним стане утворення триалюмініду титана до повного вичерпання титанового матеріалу. Дисперсність початкових реагентів і нагрів реактора роблять великий вплив на якісну сторону структуроутворення при синтезі інтерметалідів в режимі теплового самозаймання.



*а* – I стадія; *б* – II стадія; *в* – III стадія; *г* – IV стадія

Рисунок 7.17 – Основні стадії структуроутворення в системі Al-Ti

Експериментальні дослідження показують, що екзотермічний ефект та приріст зразків визначаються процесами змішування компонентів у рідкій фазі й появою фаз на границі тверді частки – розплав. Встановлено, що під час синтезу у системі Ti-Al розвиваються наступні процеси: утворення рідкої фази

завдяки контактному плавленню та плавленню рідкого компонента; змочування часток твердого компоненту й розтікання рідкої фази в об'ємі брикету; розчин часток твердого компоненту у рідкій фазі; виникнення нових фаз шляхом реакційної дифузії й кристалізації сплаву.

Металографічний аналіз показав, що на поверхні часток титану утворюється шар інтерметаліду, який розтріскується і робить частки пористими. У деяких шарах утворення тріщин спостерігається усередині часток, в областях чистого титану, віддалених від зони формування інтерметаліду, причому, судячи з деяких ознак, рідкий алюміній дифундує в межах цих тріщин. Розтріскування інтерметаліду на поверхні часток може бути обумовлено тим, що його зростання відбувається на кордоні з титаном, куди дифундує алюміній з розплаву через сформований шар. Оскільки утворення інтерметаліду на основі решітки титану пов'язано зі збільшенням об'єму (внаслідок зародження в ньому нових вузлів для розміщення атомів алюмінію), внутрішній шар інтерметаліду, що межує з чистим металом, відчуває напруження стискання, тоді як зовнішній - розтягування. У зв'язку з низькою пластичністю інтерметалід руйнується після досягнення показників напруження розтягування границі його міцності. Одночасно, внаслідок аарочного ефекту, обумовленого замкнутою формою часток і напруженнями стискання в зростаючому шарі інтерметаліду, в центральній його частині також виникають напруження розтягування, які можуть викликати зародження і зростання пір і тріщин всередині часток.

Встановлено, що температура синтезу  $TiAl$  сплавів нижча точки плавлення кінцевого продукту і тугоплавкого компоненту, однак вища точки плавлення проміжних фаз (у даному випадку  $TiAl_3$  – 1613 К, та  $TiAl_2$  – 1273 К). Взаємодія часток титану та рідкого алюмінію в зоні синтезу носить гетерогенний характер і призводить до утворення шару тугоплавкого продукту  $TiAl_3$ , який розділяє реагенти. Лімітуючою стадією процесу є дифузія атомів через шар цього з'єднання, який підкорюється параболічному закону (слабке

кінетичне гальмування) і визначається парціальними коефіцієнтами дифузії і структурою осередку. У результаті реакційного дифузії процес протікає у вузькій зоні та без зміни об'єму, так як другий компонент, у якому повинна йти переважна дифузія, знаходиться у рідкому стані.

Фізико-механічні властивості отриманого інтерметалідного сплаву  $\gamma$ -TiAl наведено в табл. 7.2. Наведені дані є типовими для даного класу матеріалів і практично не відрізняються від властивостей деформованого матеріалу. Втомна міцність СВС-литого TiAl сплаву складає  $(0,7-0,8) \sigma_B$ , на відміну від типового співвідношення  $0,3\sigma_B$  для литих титанових  $\alpha$ - і  $(\alpha + \beta)$  -сплавів. На жаль, на низькому рівні залишаються пластичні властивості (ударна в'язкість і відносне подовження).

Таблиця 7.2 – Механічні властивості СВС-литого TiAl сплаву при кімнатній температурі

$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	HRA
500-520	460-480	1,5	0,03	64-65

Однією з головних характеристик всіх жароміцних титанових сплавів є показник їх жаростійкості при підвищених температурах. Якщо максимальна робоча температура для титанових сплавів не перевищує 600 °С, то алюмініди титану можуть працювати при температурі до 800 °С. Жаростійкість  $\gamma$ -TiAl сплавів в порівнянні з титановими сплавами VT-1-00 та VT-20 при 700 °С за 100 ч наведена на рис. 7.18.

З рисунку видно, що найбільший приріст маси спостерігається у сплаві VT-1-00. І при апроксимації отриманих результатів видно, що подальша витримка при 700 °С значно впливає на окислення матеріалу. Сплав VT-20 також зростає за масою, однак, на відміну від VT-1-00, подальша дифузія кисню припиняється, і приріст маси не перевищує 0,35 мг/см<sup>2</sup>. Алюмінід TiAl при цій

температурі має найменші показники приросту маси й не перевищує  $0,2 \text{ мг/см}^2$ . Для того, щоб повністю описати процес окиснення зразків, необхідно проаналізувати більш ретельно вимірювання жаростійкості кожного з наведених зразків.

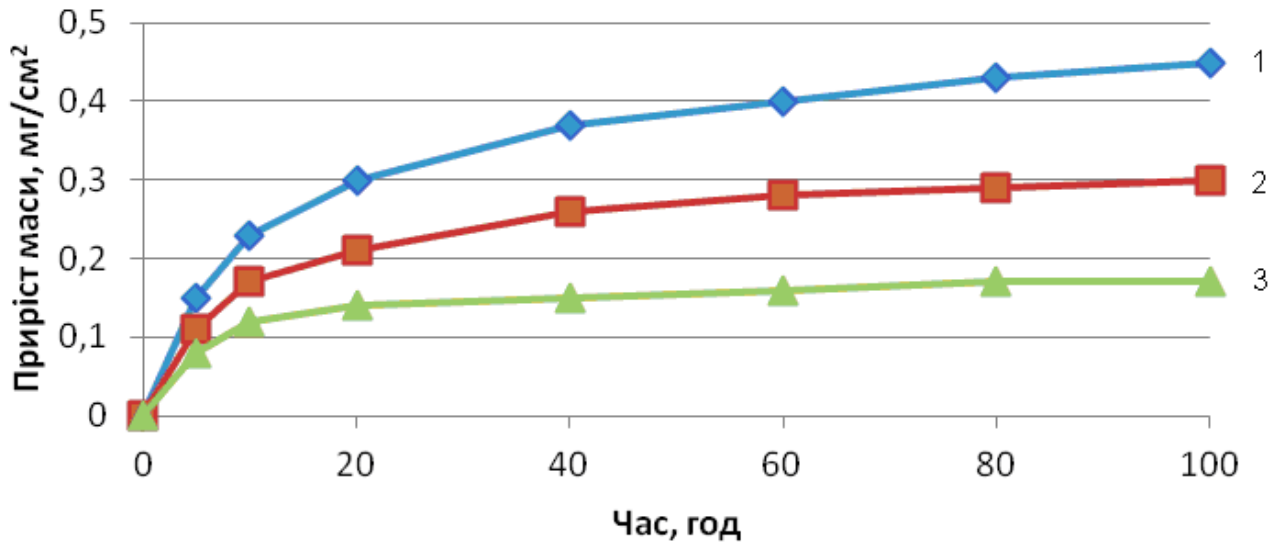


Рисунок 7.18 – Жаростійкість сплавів при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ : 1 - VT-1-00, 2 - VT-20, 3 - TiAl

Після вимірювання зразка сплаву VT-1-00 на його поверхні утворюється пористий шар  $\text{TiO}_2$ . Через це кисень може швидко дифундувати крізь пористий оксидний шар вглиб титанового матеріалу. Це пояснює наявність кисню під пористим шаром. Через вимірювання зразку VT-1-00 на жаростійкість сформувався пористий оксидний шар під дією кисню товщиною  $30 \text{ мкм}$ . Це викликає окрихкування перехідного кисневого підшару. Мікротвердість окисного поверхневого шару в 4 рази перевищує мікротвердість титанової підкладки. Ця поверхнева окисна плівка може призвести до передчасного руйнування деталі у ході циклічних навантажень.

Зменшенню приросту маси та відповідно зменшенню дифузійного проникнення кисню вглиб титанового сплаву сприяє легування його алюмінієм. Додаткове легування алюмінієм призводить до утворення захисної плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що заважає дифузійній активності кисню. Так, сплав VT-20 має менший

окисний шар, та характерну плівку  $Al_2O_3$ . Однак недостатня кількість алюмінію для повного утворення захисної плівки призводить до проникнення кисню та виникнення окисного шару [7.30, 7.31].

Твердість поверхневого шару склала як і у минулому разі 750 НВ, а твердість внутрішніх шарів сплаву ВТ-20 склала 1,8 ГПа, що співпадає з літературними даними. Оксидний шар у отриманому алюмініду титану  $TiAl$  майже непомітний. Тонка окисна плівка важко видима на SEM-фотографії. Однак, рентгеноспектральні дослідження показали незначну інтенсивність кисню на поверхні досліджуваного зразку, однак без його дифузії вглиб матеріалу. Твердість матеріалу незмінна за глибиною аналізу та становить близько 1,5 ГПа [7.32].

Таким чином при температурі дослідження  $700^\circ C$  жаростійкість алюмініду титана вдвічі більша за сплав ВТ-20 та втричі ніж ВТ-1-00 завдяки вмісту алюмінію та виникненню захисної окисної плівки, що перешкоджає потраплянню кисню вглиб матеріалу.

Проведені дослідження жаростійкості свідчать про те, що жаростійкість отриманих сплавів, завдяки утвореній окисній плівки  $Al_2O_3$ , вдвічі більш ніж титановий сплав ВТ-20 та вп'ятеро у порівнянні з ВТ-1-00.

Запропонована технологія термохімічного пресування при виробництві даних інтерметалідних сполук є конкурентоспроможною, ресурсо- та енергозберігаючою, дає змогу отримувати заготовлі з жаростійких матеріалів з заданими службовими характеристиками правильної та контрольованої форми. Це все рекомендує розроблену технологію до промислового використання.

Показано, що в умовах синхронізації термохімічних процесів і динамічного компактування продукту синтезу можливо отримання компактного інтерметалідного сплаву з високодисперсною структурою, розмір зерен в якому значно менше, ніж у сплавах, отриманих методами лиття, спікання або ударно-хвильової дії на синтезований продукт. Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в

результаті пластичної деформації продукту синтезу і високих швидкостей охолодження. Більш високу ефективність процесу подрібнення зерен структури інтерметалідного сплаву можна досягти при інтенсивній пластичній деформації синтезованого сплаву в процесі формування зерен структури під час високотемпературного синтезу сплаву під тиском. Наприклад, шляхом екструзії синтезованого інтерметалідного сплаву через отвір (калібр) в прес-формі безпосередньо під час високотемпературного синтезу під тиском.

Для надання виробу з  $\gamma$ -TiAl сплаву кінцевих властивостей необхідно піддати пластичній деформації у високотемпературній фазовій області для отримання пластинчастої структури, оскільки вважається, що саме вона забезпечує найкраще поєднання високотемпературних властивостей - міцності, опору повзучості, з кімнатними - пластичністю і в'язкістю руйнування. Пластична деформація, може бути ефективною не тільки для отримання дрібнозернистих напівфабрикатів, але і для управління параметрами пластинчастої структури в TiAl сплавах, зокрема, при отриманні пластинчастих мікроструктур з малим розміром зерен і мікрокристалічною міжпластинчастою відстанню, що представляють, згідно з літературними даними, найбільший практичний інтерес.

Таким чином, на прикладі  $\gamma$ -TiAl сплавів показано, що метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу в поєднанні з процесами динамічної пластичної деформації може бути ефективно використано для формування в інтерметалідах однорідної субмікрокристалічної структури. Встановлено, що в умовах взаємодії процесів СВС і динамічного компактування продукту синтезу можливе отримання компактного інтерметалідного сплаву з високодисперсною структурою, розмір зерен в якій значно менше, ніж у сплавах, отриманих методами лиття (розмір зерна  $d \sim 100$  мкм), спікання ( $d \sim 50$  мкм) або ударно-хвильової дії ( $d \sim 35$  мкм) на синтезований продукт. Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації

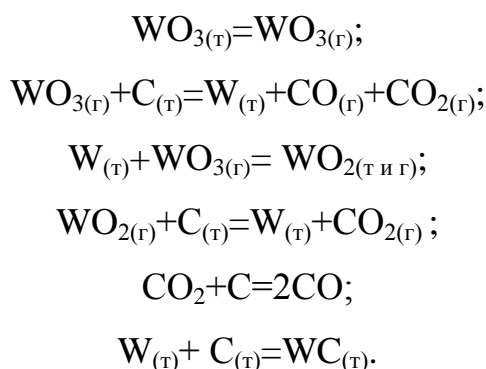
продукту синтезу і високих швидкостей охолодження. Більш високу ефективність процесу подрібнення зерен структури інтерметалідного сплаву можна досягти при інтенсивній пластичній деформації синтезованого сплаву в процесі формування зерен структури під час високотемпературного синтезу сплаву під тиском. Виявлено, що підвищення температури деформації в умовах СВС-процесу, зменшення розміру зерна і частки двійникових границь зерен веде до делокалізації деформації внаслідок зміни характеру ковзання, а також особливостей взаємодії дислокацій з границями зерен та зростанню пластичності. Показано, що поява температурної аномалії межі текучості при розмірах зерен 10 мкм також пов'язане з делокалізацією деформації.



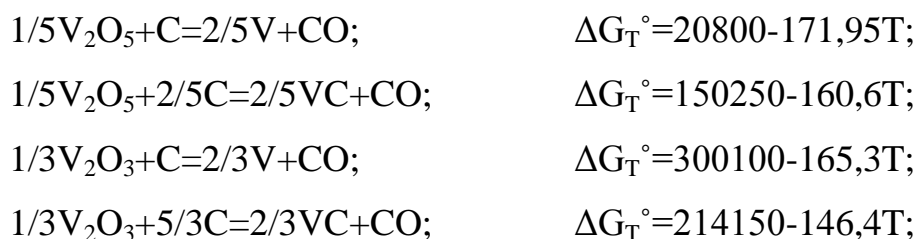
## 8 ОЦІНКА ПРОЦЕСІВ ТЕРМОХІМІЧНОГО КАРБІДОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ W-O-C, V-O-C, Nb-O-C

Фізико-хімічні основи вуглецевотермічного відновлення триоксиду вольфраму розглянуто в роботах [8.1, 8.2]. Пряма взаємодія вольфраму з вуглецем починається вище 850°C, а при 1400-1410 °C з великою швидкістю утворюються з'єднання з великою насиченістю вуглецем. Вольфрам утворює два стійкі карбіди - WC і W<sub>2</sub>C, які неминуче присутні у відновленому продукті.

Процес взаємодії оксидів вольфраму з вуглецем, багато в чому схожий з процесом взаємодії оксидів молібдену з вуглецем, здійснюється по наступних реакціях [8.3]:



Аналіз вуглецевотермічного відновлення оксидів ванадію проведений в роботах [8.2, 8.3]. Реакції відновлення ванадію вуглецем і відповідну ним зміну енергії Гіббса (Дж/моль) наведено нижче [8.2]:



З наведених нижче значень зміни енергії Гіббса випливає, що відновлення V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> йде переважно з утворенням VC. Використання як відновника вуглецю обумовлює високий вміст останнього в продуктах відновлення внаслідок утворення карбідів.

Відновлення оксидів при вуглецевотермічному відновленні триоксиду ванадію  $V_2O_3$  типу  $VC_xO_y$  відзначаються в роботах [8.3-8.5]. При цьому схема відновлення  $V_2O_3$  вуглецем має наступний вигляд [8.3]:



Дослідження показали, що із зростанням температури ступінь відновлення  $V_2O_3$  зростає від 20 %, при температурі 1300 °С до 68 % при 1500 °С, при цьому дійсним відновником головним чином є СО [8.6].

Вуглецевотермічний спосіб відновлення оксидів ніобію описаний в роботах [8.3, 8.7, 8.8]. Там вказано, що залежно від умов протікання реакції взаємодії п'ятиоксиду ніобію з вуглецем кінцевими твердими продуктами взаємодії можуть бути або металевий ніобій, або карбід ніобію.

Взаємодія п'ятиоксиду ніобію з вуглецем відбувається по наступній схемі:



Умови взаємодії п'ятиоксиду ніобію з вуглецем в сильному ступені залежать від складу проміжних продуктів. Реакція (8.1) може протікати при атмосферному тиску при температурі 760 °С. Для здійснення реакцій (8.2, 8.3) в тих же умовах необхідна температура 1070 °С і 1170 °С. Реакція (8.4) термодинамічно знаходиться в сприятливіших умовах в порівнянні з реакцією (8.5). Проте враховуючи, що поряд з реакцією (8.2) протікає реакція (8.3), найбільш вірогідною реакцією з утворенням металевого ніобію буде реакція (8.5). В умовах атмосферного тиску ця реакція протікає при 2030 °С; у вакуумі температура протікання цієї реакції знижується.

При контактній взаємодії п'ятиоксиду ніобію з вуглецем утворення в зоні контакту металевого ніобію як остаточного продукту реакції маловірогідно, оскільки ніобій, взаємодіючи з вуглецем, переходить в карбід ніобію, Таким чином, кінцевим продуктом взаємодії при контакті п'ятиоксиду ніобію з вуглецем буде шар карбіду ніобію.

Взаємодія оксидів ніобію і його карбідів при температурі вище 1500 °C йде через газову фазу, проте цією фазою, як показано в роботі [8.8], є не оксид вуглецю, а пари відновлених нижчих оксидів ніобію.

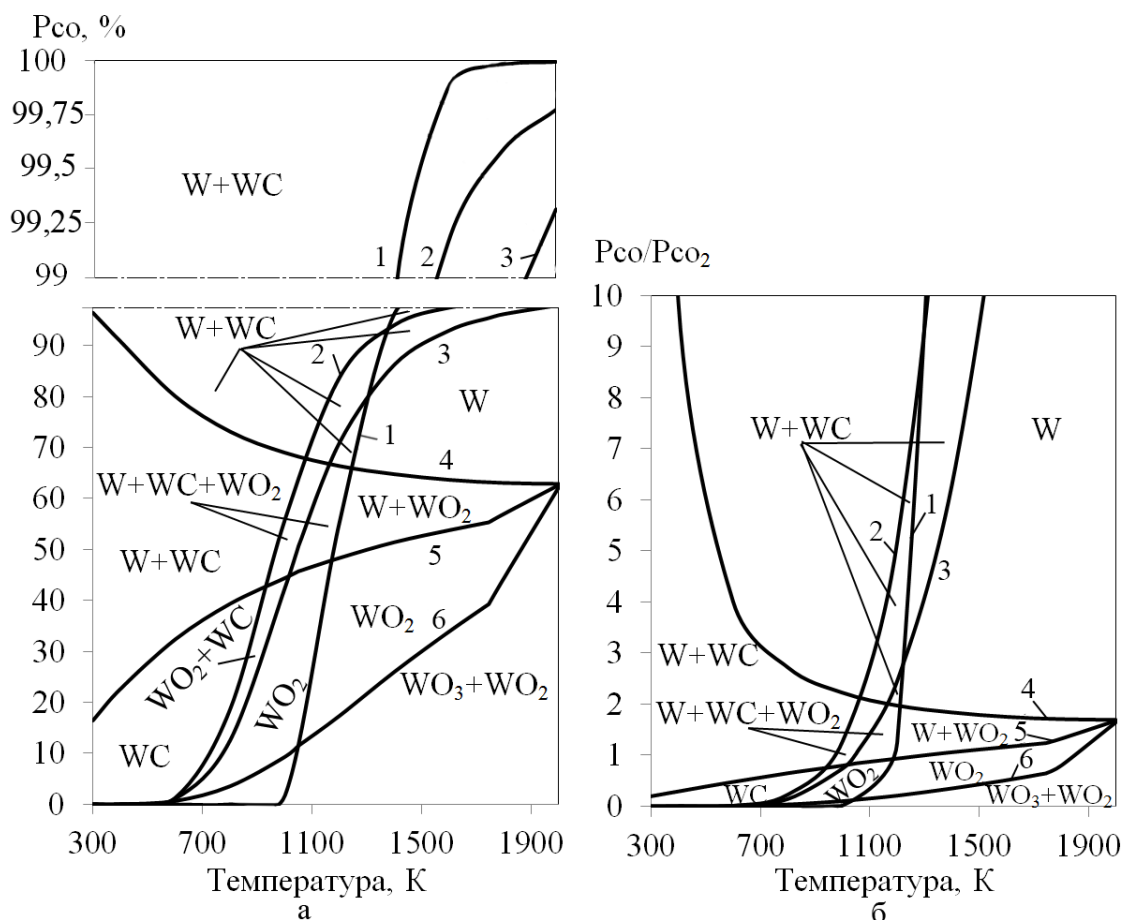
Так, за даними робіт [8.3, 8.7, 8.8], в системі Nb-C-O термодинамічно найбільш вірогідне відновлення NbO до вищого карбіду ніобію NbC; дещо менш сприятливі умови відновлення до нижчого карбіду ніобію Nb<sub>2</sub>C. Відновлення п'ятиоксиду ніобію до металевого ніобію термодинамічно найбільш ускладнене.

## **8.1 Розробка діаграм термодинамічної рівноваги в системах Me-O-C відносно отримання карбідизованого продукту**

### **8.1.1 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі W-O-C**

У температурному інтервалі 1000...2000 K при концентрації CO між кривими 5 і 6 рівновага зміщується у бік відновлення триоксиду вольфраму до діоксиду, вище за криву 5 - до вольфраму вільного (рис.8.1, а). Отже, в даних областях в рівновазі знаходиться з'єднання WO<sub>2</sub> і W разом з W відповідно. При знижених температурах в областях, обмежених кривими реакцій 1 і 4 підвищується вірогідність карбідоутворення WC. При цьому підвищення парціального тиску CO зміщує рівновагу у бік відновлення до W. Піднімання парціального тиску CO вище за криву 4 переводить рівновагу у бік відновлення WO<sub>2</sub> до W (рис.8.1). При цьому підвищення температури вище 1200 K зміщує рівновагу у бік зниження вірогідності утворення карбідів, як

продукти реакції. Отже, в області між кривими 1, 3 і 4 при температурі вище 1200 К в рівновазі знаходиться вольфрам вільний.



- |                                 |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. $W+2CO=WC+CO_2$ ;            | 4. $1/2WO_2+CO=1/2W+CO_2$ ; |
| 2. $1/4WO_2+CO=1/4WC+3/4CO_2$ ; | 5. $1/3WO_3+CO=1/3W+CO_2$ ; |
| 3. $1/5WO_3+CO=1/5WC+4/5CO_2$ ; | 6. $WO_3+CO=WO_2+CO_2$      |

Рисунок 8.1 - Вплив температури, парціального тиску CO (а) і співвідношення парціального тиску газової фази CO/CO<sub>2</sub> на склад продуктів реакцій вуглецевотермічного відновлення оксидів вольфраму [8.9]

Області вище за криву 4 представляють підвищений практичний інтерес з точки зору напряму зниження вигару вольфраму при виробництві і використанні вольфрамвмісних легуючих матеріалів для виплавки сталі (рис. 8.1). Карбід WC і W володіють істотно нижчою пружністю пари, в порівнянні з

оксидами вольфраму, що знижує безповоротні втрати вольфраму сублімацією при підвищенні температури.

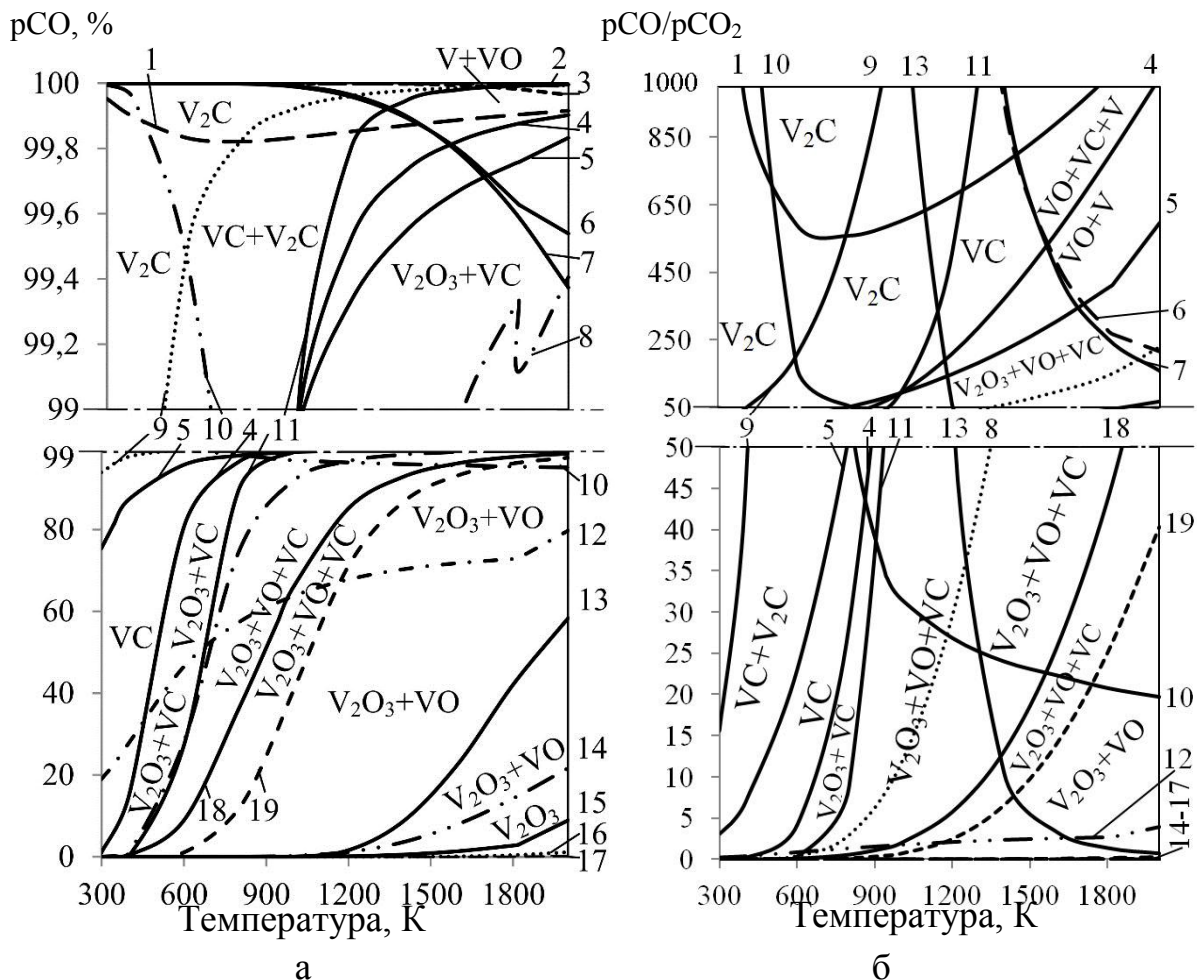
На рис. 8.1, б зображено залежність співвідношення парціального тиску газової фази  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на склад продуктів реакцій углеродотермического відновлення оксидів вольфраму, яка відповідає рис. 9.1, а, уточнюючи і доповнюючи розраховані рівноваги.

### 8.1.2 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі V-O-C

З рис. 8.2 а, б видно, що з підвищенням парціального тиску  $\text{CO}$  рівновага зміщується у бік утворення нижчих оксидів ванадію і  $\text{VC}$  і  $\text{V}_2\text{C}$  з розширенням температурного інтервалу існування відповідних областей. Підвищення ж температури з одночасним підвищенням парціального тиску  $\text{CO}$  призводить до зсуву рівноваги у бік пониження оксидних з'єднань ванадію і утворення ванадію вільного. Практичний інтерес представляють області існування карбідів ванадію або ванадію вільного з мінімальною кількістю недовідновлених оксидів.

З рис. 8.2 а, б видно, що даним вимогам в достатній мірі відповідає частина діаграми вище за криву 4 при  $T=300-1200$  К і вище за криву 1 при  $T>1200$  К. При цьому видно, що у відміченій частині графіка реакції з утворенням  $\text{VC}$  вірогідні при нижчих концентраціях  $\text{CO}$  і температурі, чим з утворенням  $\text{V}_2\text{C}$  і  $\text{V}$ .

Аналіз діаграми на рис. 8.2 і указує на вищу вірогідність першочергового утворення карбиду  $\text{VC}$  при вуглецевотермічному відновленні, в порівнянні з  $\text{V}_2\text{C}$ . Поява ж ванадію вільного в системі V-O-C в розглянутому температурному інтервалі без паралельної присутності фаз карбідів маловірогідно.



1.  $1/5V_2O_3+CO=1/5V_2C+4/5CO_2$ ;
2.  $VO+CO=V+CO_2$ ;
3.  $1/3V_2O_3+C=2/3V+CO$ ;
4.  $1/7V_2O_3+CO=2/7VC+5/7CO_2$ ;
5.  $1/6V_2O_4+CO=1/6V_2C+5/6CO_2$ ;
6.  $1/4V_2O_4+CO=1/2V+CO_2$ ;
7.  $V_2O_3+CO=2VO+CO_2$ ;
8.  $1/8V_2O_4+CO=1/4VC+3/4CO_2$ ;
9.  $1/2VO+CO=1/4V_2C+3/4CO_2$ ;

10.  $1/5V_2O_5+CO=2/5V+CO_2$ ;
11.  $1/3VO+CO=1/3VC+2/3CO_2$ ;
12.  $1/2V_2O_4+CO=VO+CO_2$ ;
13.  $2VC+CO_2=V_2C+2CO$ ;
14.  $1/3V_2O_5+CO=2/3VO+CO_2$ ;
15.  $V_2O_4+CO=V_2O_3+CO_2$ ;
16.  $1/2V_2O_5+CO=1/2V_2O_3+CO_2$ ;
17.  $V_2O_5+CO=V_2O_4+CO_2$ ;

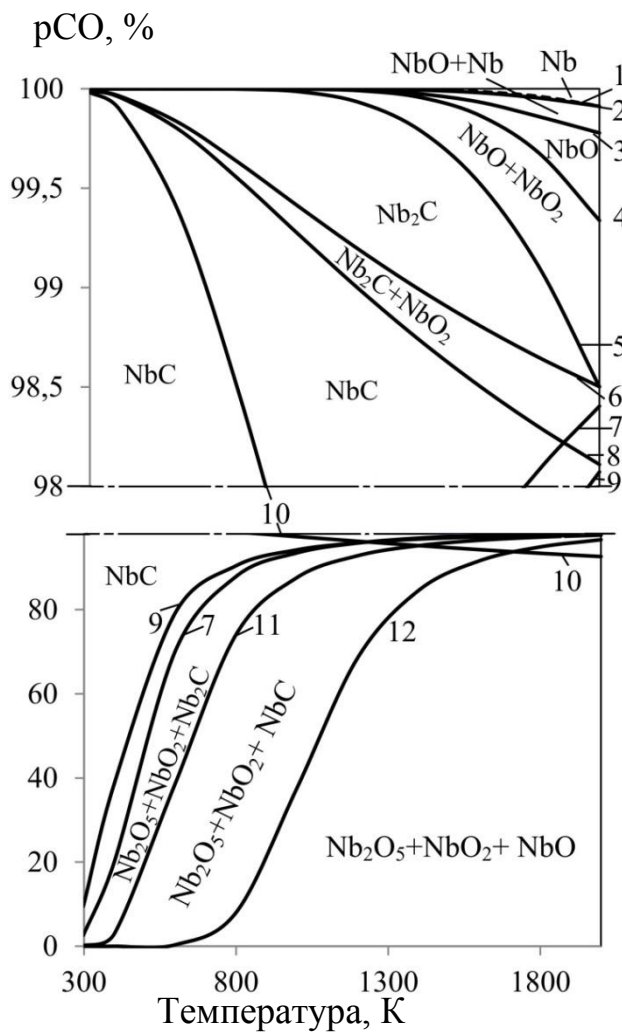
Рисунок 8.2 - Діаграма термодинамічної рівноваги в системі V-O-C. Лінії відповідають рівновазі наступних реакцій [8.10]

### 8.1.3 Діаграма термодинамічної рівноваги в системі Nb-O-C

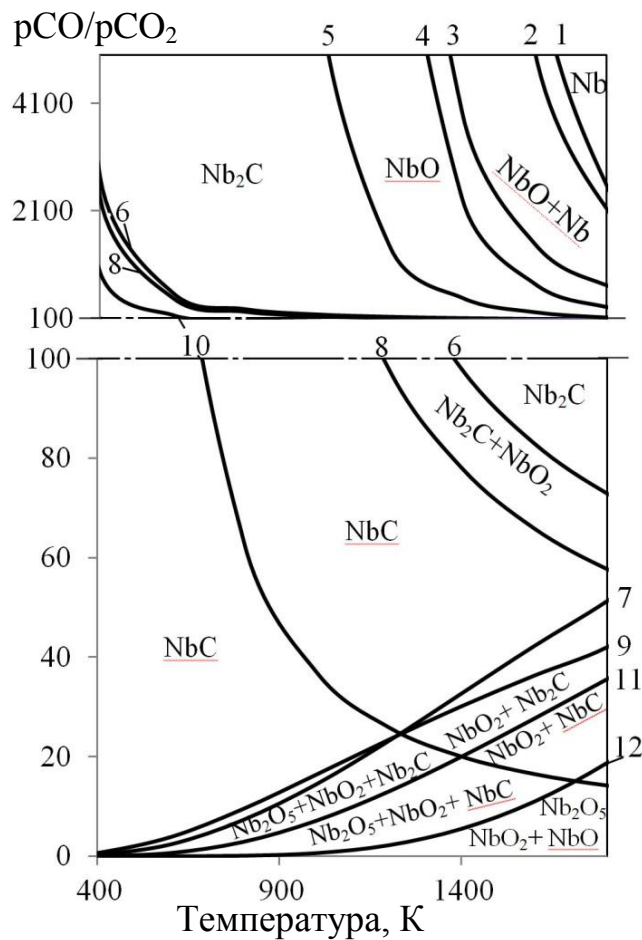
З рис. 8.3, а видно, що підвищення парціального тиску CO в системі призводить до підвищення вірогідності реакцій карбідоутворення. Причому область між кривими 8 і 9 з рівноважним NbC визначена нижчим парціальним тиском CO, ніж область між лініями 5 і 6, в якій в рівновазі знаходиться Nb<sub>2</sub>C.

Необхідність підтримки меншого парціального тиску CO в системі підтверджує більшу вірогідність утворення NbC в порівнянні з Nb<sub>2</sub>C. Зсуви ж рівноваги у бік продуктів реакцій відновлення Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до NbO<sub>2</sub>, NbO і Nb вимагає одночасне підвищення температури і парціального тиску CO, на що вказують відповідні області на діаграмах рис. 8.3. Присутність CO<sub>2</sub> в досліджуваній системі зміщує рівновагу у бік початкових реагентів (рис. 8.3, б), що приводить до необхідності підвищення концентрації CO в зоні реакції, по відношенню до CO<sub>2</sub> для проходження реакцій відновлення.

Аналіз діаграми указує на вищу вірогідність першочергового утворення карбіду NbC при вуглецевотермічному відновленні, в порівнянні з Nb<sub>2</sub>C. Поява ж ніобію вільного в системі Nb-O-C в розглянутому температурному інтервалі без паралельної присутності фаз карбідів маловірогідно.



а



б

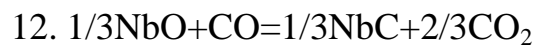
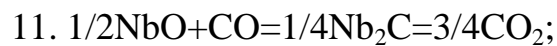
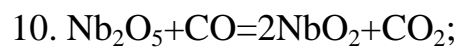
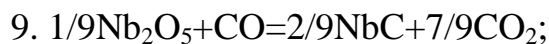
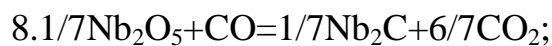
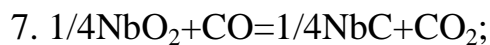
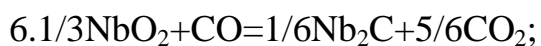
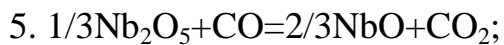
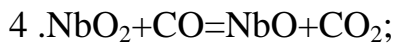
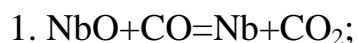


Рисунок 8.3 - Діаграма термодинамічної рівноваги в системі Nb-O-C. Лінії відповідають рівновазі наступних реакцій [8.11]

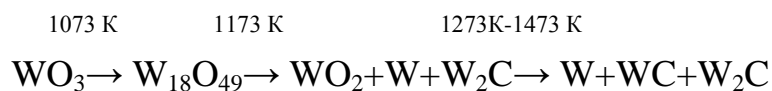


## 8.2 Дослідження фазових і структурних перетворення при вуглецевотермії оксидів металів відносно отримання їх карбідів

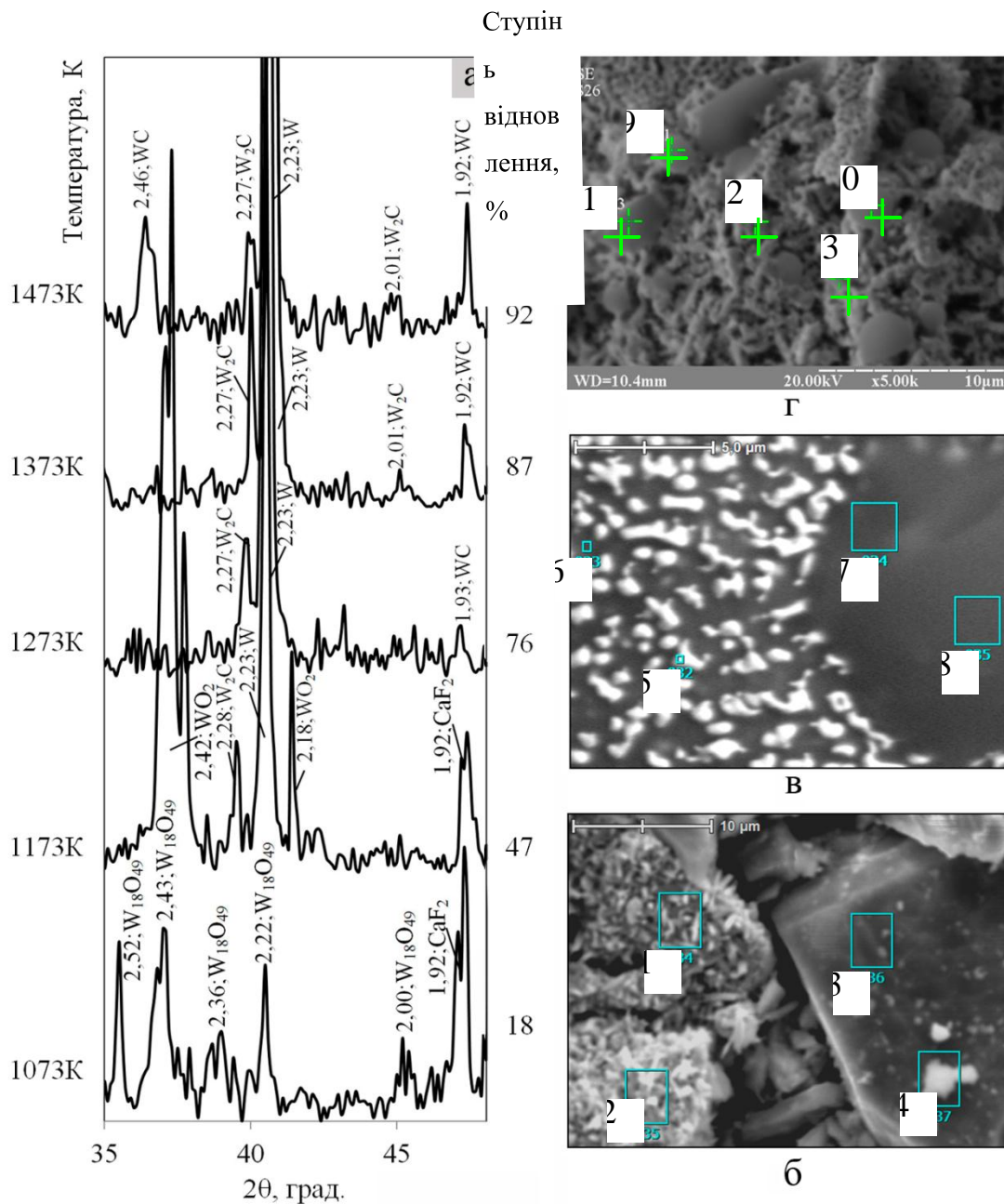
### 8.2.1 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду вольфраму $WO_3$

Зразок, відновлений при 1073 К, в основному складається з оксиду  $W_{18}O_{49}$ , який займає проміжну позицію за вмістом кисню між  $WO_3$  і  $WO_2$  (рис. 8.4, а). Утворення  $WO_2$ , карбідоутворення і відновлення до вольфраму металевого даному випадку ускладнене. Після теплової обробки при 1173 К в зразках з вольфрамвмісних з'єднань виявлені оксид  $WO_2$ , W і карбід  $W_2C$ , інтенсивність прояву яких відносно невелика. Подальше підвищення температур теплової обробки до 1273 К, 1373 К і 1473 К призводить до прояву карбіду WC.

Вуглецевотермічне відновлення вольфрамвмісних таблеток на основі  $WO_3$  проходить за схемою:



З рис. 8.4, б видно, що після відновлення при 1073 К структура зразків слабкопечена, що складається з розупорядковано розташованих частинок. Виразно виділяються частки з відносно високим вмістом вольфраму (спектри 1, 2, таблиця 8.1) і частки домішок (спектри 3, 4, таблиця 8.1).



б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К

Рисунок 8.4 - Ділянка дифрактограмм (а) і фрактограми продуктів вуглецевотермічного відновлення зразків на основі  $WO_3$  з добавками флюсу АН-295 із збільшенням 4000 (б), 8000 (в), 5000 (г) після теплової обробки при температурах [8.9]

Таблиця 8.1 - Результати рентгенівського мікроаналізу зразків, підданих вуглецевотермічному відновленню при різних температурах відповідно рис. 8.4 [8.11]

Спектр	Хімічний склад, % мас.							Всього
	O	F	Mg	Al	Si	Ca	W	
1073К								
1	5,55	0	0	0	14,48	0	79,97	100
2	6,59	0	0	0	15,29	0	78,12	100
3	5,80	0	0	0	94,20	0	0	100
4	6,27	0	0	0	93,73	0	0	100
1273К								
5	2,02	0	0	0	16,54	4,16	77,28	100
6	10,20	0	0	0	41,08	1,19	47,53	100
7	20,42	7,17	0	1,49	20,86	50,06	0	100
8	16,32	3,44	0,19	3,40	17,89	58,76	0	100
1473К								
11	23,09	0	0	2,17	21,25	43,34	10,15	100
13	5,38	0	0	0	4,74	2,47	87,41	100

- Примітка: 1) Визначення елемента С не виконувалося;  
 2) Спектри 1, 2 аналогічні спектру 3;  
 3) Спектр 4 аналогічний спектру 5.

Частки домішок мають кристалічну форму з виразно вираженими гранями і кутами. Поверхня вольфрамвмісних часток покрита дрібними пластинчастими утвореннями, поява яких, вірогідно, викликана осадженням з паро-газової фази молекул оксидів вольфраму на збагачених вуглецевим відновником частках з утворенням  $W_{18}O_{49}$ .

З підвищенням температури теплової обробки до 1273 К спостерігається підвищення ступеня спікання структури (рис. 8.4, в). Виявлено світлі

мікрівключення (спектр 5) розмірами до 5 мкм. розосереджені в темній матриці (спектри 7, 8). Судячи по відносно низькому вмісту домішок і підвищеному - вольфраму (табл. 8.1) і враховуючи результати фазових досліджень, світлі частки з високою достовірністю є включеннями відновленого вольфраму металевого і карбідів вольфраму. А темніша матриця, напевне, представлена оксидними і фторидними домішковими з'єднаннями таких елементів, як Si, Ca, Al, Mg.

Після теплової обробки при 1473 К структура зразків плотноспечена (рис. 8.4, г). Поверхня зразків мікропориста зі світлим сітчастим узором (спектр 13) на темній матриці. Також виявлені округлі темні утворення (спектр 11). На основі отриманих результатів можна відзначити, що з підвищенням температури теплової обробки з 1273 К до 1473 К просліджується збільшення кількості відновлених часток, які практично повністю заповнюють поверхню зразка. З'єднання домішок же в основному зосереджені в темній матриці і округлих утвореннях (спектр 11), природа утворення яких, напевне, пов'язана з оплавленням окремих ділянок зразка.

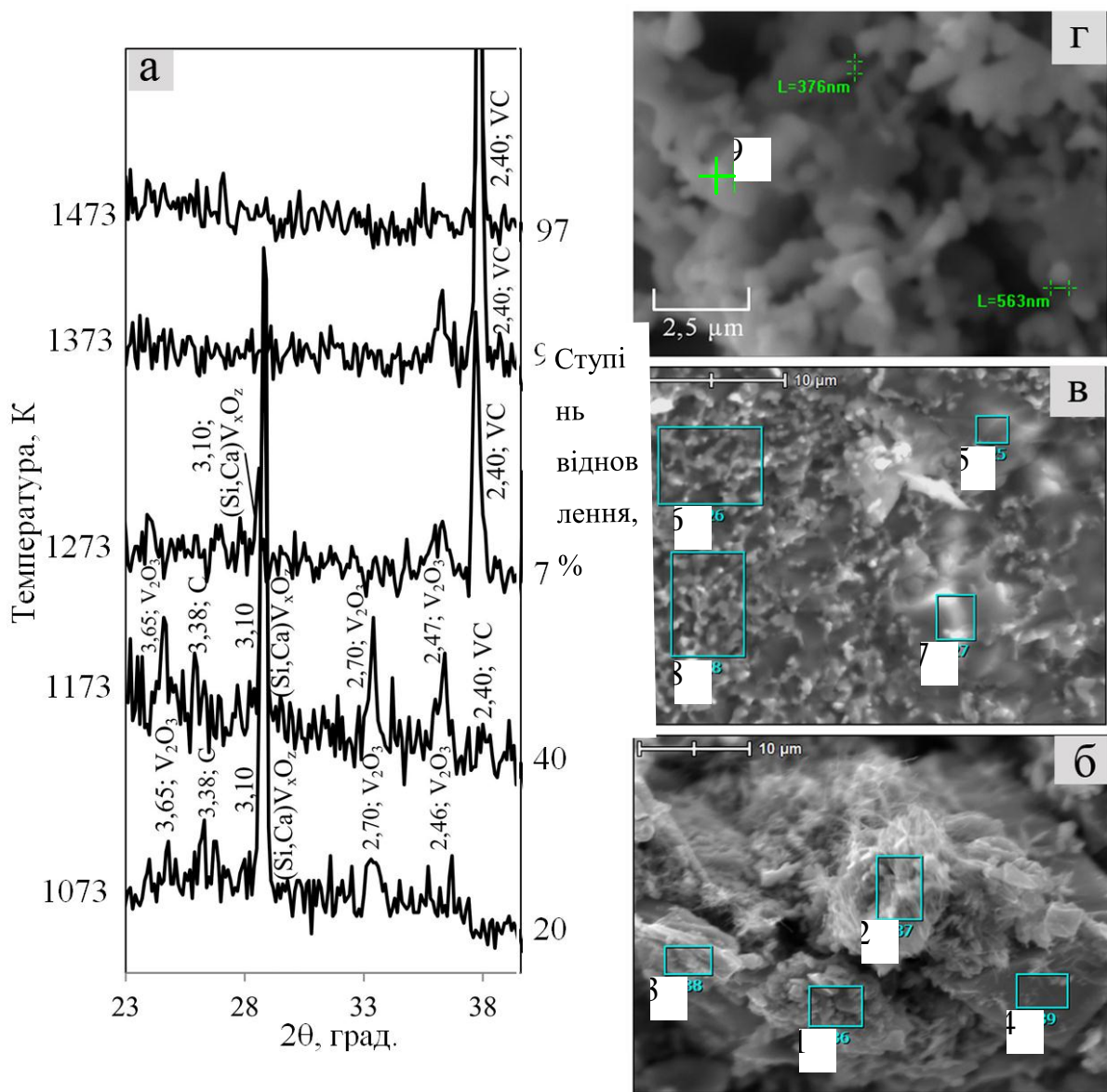
Підвищення прояву карбідів вольфраму в зразках після теплової обробки при 1273 К, 1373 К і 1473 К (рис. 8.4), напевне, пов'язано з утворенням щільнішої спеченої або оплавленої структури зразків з проявом явища імпедансу, що утрудняло відведення газоподібних продуктів реакцій відновлення С і  $\text{CO}_2$  [8.12]. Також слід врахувати, що при даних температурах відновлення у складі парогазової фази над реагентами переважає монооксид вуглецю [8.12]. Однією з причин цього є активація процесу газифікації вуглецю по реакції  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ . Підвищений парціальний тиск СО в зоні реакції, судячи з діаграм рівноваги (рис. 8.1), а також за результатами роботи [8.12] зміщує рівновагу у бік карбідизованих продуктів реакцій. Знижений же парціальний тиск СО, забезпечуватиме відведення газоподібних продуктів реакції, приводить до зсуву рівноваги у бік утворення зневуглецьованих з'єднань.

## 8.2.2 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ванадію $V_2O_5$

Виявлено з'єднання, яке проявляє себе сильними дифракційними максимумами, найбільш інтенсивні з яких мають значення  $d_{hkl}$ : 3,10, 1,91, 1,63 (рис. 8.5, а). Користуючись довідковими джерелами, однозначно ідентифікувати дане з'єднання не удалося. На основі результатів проведених досліджень і накопиченого досвіду висунуто припущення, що при відносно низьких температурах в результаті вуглецевотермічного відновлення поряд з переходом  $V_2O_5$  в  $V_2O_3$  створюються умови для утворення комплексного з'єднання оксиду ванадію з кремній- і кальційвмісними домішками. Дане з'єднання далі умовно позначене формулою  $(Si,Ca)V_xO_z$ .

У продуктах відновлення після теплової обробки при 1073 К не виявлено присутність  $V_2O_5$  (рис. 9.5, а). Основою виступає  $(Si,Ca)V_xO_z$  з присутністю  $V_2O_3$  і С, що свідчить про достатню температуру для протікання реакцій пониження  $V_2O_5$  до  $V_2O_3$ . Залишковий вуглець указує на необхідність підвищення температури для повнішого відновлення. Створені умови більшою мірою сприятливі для утворення оксидного з'єднання  $(Si,Ca)V_xO_z$ .

З підвищенням температури до 1173 К спостерігається підвищення інтенсивності прояву  $V_2O_3$  в продуктах відновлення з пониженням прояву  $(Si,Ca)V_xO_z$  і поява VC (рис. 8.5). Дані зміни разом із зниженням проявлення залишкового вуглецю свідчать про подальший розвиток процесів карбідоутворення. У більшій мірі карбідоутворення активізується при 1273 К з підвищенням інтенсивності прояву в зразках карбіду VC. Дифракційні максимуми, що характеризують С і  $V_2O_3$  не були виявлені.

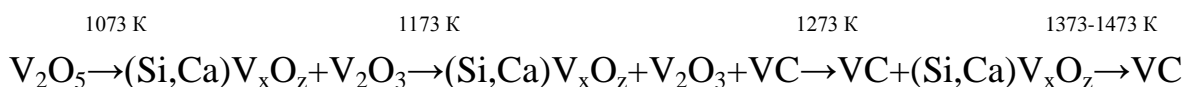


б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К

Рисунок 8.5 - Ділянка дифрактограмм (а) і фрактограми продуктів вуглецевотермічного відновлення зразків на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$  з додаванням флюсу АН-295 із збільшенням 3000 (б), 4000 (в), 5000 (г) після теплової обробки при температурах [8.13]

У зразках, підданих вуглецевотермічному відновленню при 1373 К і 1473 К, просліджується практично повний перехід оксидів ванадію в карбід  $\text{VC}$ . Після теплової обробки зразків при температурах від 1073 К до 1473 К ванадій в незв'язаному вигляді не був виявлений.

Вуглецевотермічне відновлення ванадійвмісних таблеток на основі  $V_2O_5$  проходить за схемою:



Після відновлення при 1073 К структура зразків слабкоспечена, що складається з дисперсних розупорядковано розташованих частинок різної форми. Поряд з ванадієм в отриманих спектрах 1-4 (табл. 8.2) виявлені домішки кремнію і кальцію (рис. 8.5, б).

Таблиця 8.2 - Результати рентгенівського мікроаналізу зразків, підданих вуглецевотермічному відновленню при різних температурах відповідно рис. 8.5 [8.13]

Спектр	Хімічний склад, % мас.							Всього
	C	O	F	Al	Si	Ca	V	
1073К								
1	0,94	12,18	0	0	28,20	1,05	57,7	100
2	1,85	14,77	0	0	30,20	2,39	50,80	100
3	1,31	12,27	0	0	77,40	3,21	55,90	100
4	2,83	13,87	0	0	73,60	1,08	8,61	100
1273К								
5	0,69	17,26	2,77	1,14	22,51	40,85	14,78	100
6	1,45	12,57	1,30	0,82	14,04	9,81	60,00	100
7	0,95	20,91	4,06	0,41	22,19	39,99	11,48	100
8	1,71	10,16	0,82	0,86	12,67	7,80	65,97	100
1473К								
9	0,93	2,13	0	0	0,24	0,21	96,49	100

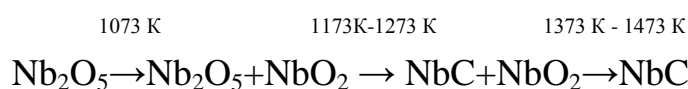
Примітка: дані по вуглецю наведено в порівняльних цілях

Фотографія мікроструктури зразка, відновленого при 1273 К (рис. 8.5, в) свідчить про більшу ступінь спікання. Спостерігається початок зародження округлих частинок відновленої ванадійвмісної фази (області 6,8). Частки домішок мають розмиті контури, що викликане їх спіканням і утворенням щільнішої і одноріднішої структури (спектри 5,7). У зразку, відновленому при 1473 К (рис. 8.5, г) виявлені зони відновленої ванадійвмісної фази (спектр 9). На подальший розвиток процесів відновлення указує відносно невисокий вміст залишкового кисню - 2,13 % мас. Форма часток - округла, округло-довгаста, розміри в середньому 0,3-0,7 мкм. Закріплюючись між собою, частки утворюють мікропористу структуру.

### 8.2.3 Фазові і структурні перетворення при вуглецевотермії оксиду ніобію $Nb_2O_5$

Продукти відновлення після теплової обробки при 1073 К складаються в основному з оксиду  $Nb_2O_5$  (рис. 8.6,а). З підвищенням температури відновлення до 1173 К в зразку після теплової обробки окрім  $Nb_2O_5$  виявлений оксид  $NbO_2$ . Підвищення температури до 1273 К призводить до підвищення інтенсивності прояву  $NbO_2$  в продуктах відновлення. Підвищення температури процесу до 1373 К призводить до зникнення дифракційних максимумів, що характеризують  $Nb_2O_5$  і виявленню в зразках карбиду ніобію  $NbC$ . Разом з цим  $NbO_2$  має залишковий характер. Вуглецевотермічне відновлення при 1473 К дозволяє отримати ккарбідизований продукт з практично повним переходом оксидів ніобію в карбід  $NbC$ . Після теплової обробки зразків при температурах від 1073 К до 1473 К ніобій у вільному вигляді і карбід  $Nb_2C$  не були виявлені.

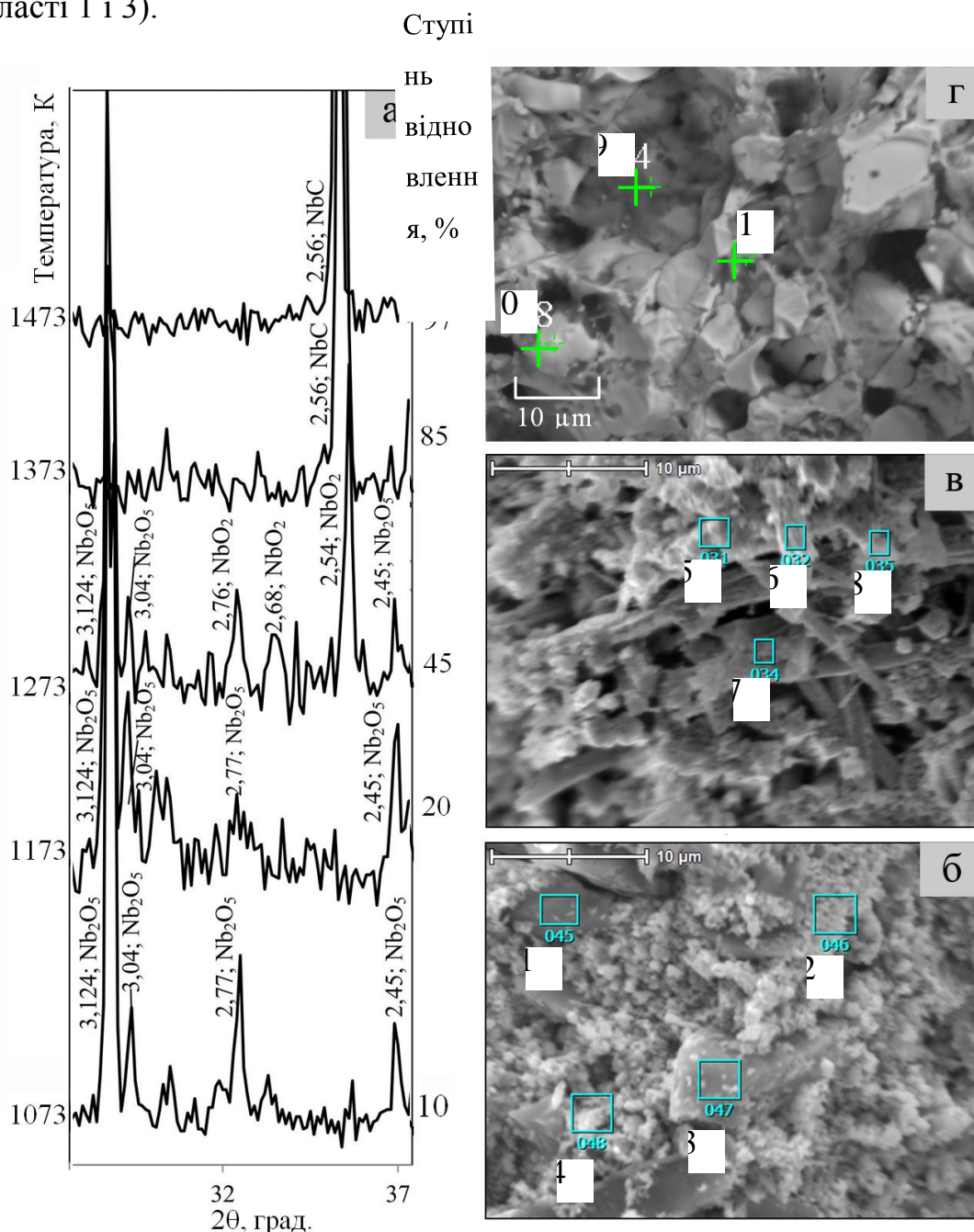
Вуглецевотермічне відновлення ніобійвмісних таблеток на основі  $Nb_2O_5$  проходить за схемою:



Структура зразків після теплової обробки при 1073 К слабкospечена, що



складається з дисперсних розупорядковано розташованих частинок різної форми. Більш дрібнодисперсні світлі частинки з великою вірогідністю є недовідновленою оксидною ніобійвмісною фазою (таблиця 8.3, області 2 і 4), а більші з чітко позначеними гранями частки є супутніми домішками (таблиця 8.3, області 1 і 3).



б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К

Рисунок 8.6 - Ділянка дифрактограмм (а) і фрактограми продуктів вуглецевотермічного відновлення зразків на основі  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  з додаванням флюсу АН-295 із збільшенням 4000 (б), 4000 (в), 2000 (г) після теплової обробки при

температурах [8.11]

З підвищенням температури до 1273 К в досліджених спектрах виявлена менша кількість кисню (1,84-5,72 % мас.), чим після теплової обробки при 1073 К (4,37-17,86 % мас.), що вказує на підвищення ступеня відновлення. Разом зі світлими дисперсними частками в структурі були виявлені довгасті голчані утворення завтовшки близько 2 мкм (рис. 8.6, в). Отримані спектри указують на високий (81,90-88,60 % мас.) вміст ніобію у виявлених частках. При цьому спостерігається вища, ніж у попередньому випадку, пористість зразків.

Таблиця 8.3 - Результати рентгенівського мікроаналізу зразків, підданих вуглецевотермічному відновленню при різних температурах відповідно рис. 9.6 [8.11]

Спектр	Хімічний склад, % мас.						Всього
	C	O	Al	Si	Ca	Nb	
1073 К							
1	0,88	4,37	0,45	72,64	1,25	20,41	100
2	0,17	17,86	0	3,88	11,90	66,20	100
3	0,94	5,22	0	86,33	0	7,51	100
4	0,11	14,54	0	8,50	0	70,25	100
1273 К							
5	0,14	5,72	0,23	10,50	1,49	81,90	100
6	0,50	5,00	0,57	8,58	1,29	84,10	100
7	0,41	1,84	0,47	6,99	1,75	88,60	100
8	0,11	4,35	0,42	9,26	2,50	83,40	100
1473 К							
9	0,27	5,81	0,44	65,71	2,14	25,63	100
10	2,56	2,17	0,11	0,45	0,83	93,88	100
11	1,74	3,81	0,24	1,43	10,18	83,60	100

Примітка: дані по вуглецю приведені в порівняльних цілях.

З підвищенням температури відновлення до 1473 К зразки представлені “зерноподібними” частками, закріпленими між собою, які утворюють губчасту структуру (рис. 8.6, г). Рентгенівський мікроаналіз указує на присутність в отриманому продукті відновлених ніобійвмісних часток (спектр 10) з вмістом кисню 2,17 % мас. і ніобію 93,88 % мас., а також супутніх домішок (спектр 9).

## ЛІТЕРАТУРА

- 1.1. Богачев, И. Н. Введение в статистическое металловедение [Текст] / И. Н. Богачев, А. А. Вайнштейн, С. Д. Волков. – М. : Metallurgiya, 1972. – 216 с.
- 1.2. Волков, С. Д. Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. – Минск : БГУ, 1978. – 205 с.
- 1.3. Скачков В.А., Соколкин Ю.В. Связанные задачи деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций. – В кн.: Пятый Всесоюзный съезд по теоретической и прикладной механике. – Алма – Ата: Наука, 1981, С. 322.
- 1.4. Математическая модель износа многофазных композитов в зоне трения процессах / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.С. Сергиенко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2012. – № 7/8(486). – С. 58–64.
- 1.5. Моделювання процесу зношення багатокomпонентних композиційних матеріалів у зоні тертя / В.О. Скачков, С.А. Воденніков, В.І. Иванов [та ін.] // Проблеми трибології (Problems of Tribology). – 2008. – №2. – С. 56–60.
- 1.6. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.- М.: Изд. Центр «Академия», 2005.- 192 с.
- 1.7. Теоритические и экспериментальные исследования износа композиционных материалов / В.А. Скачков, С.А. Воденников, В.И. Иванов [и др.] // Металлургия : сб. науч. тр. – Запорожье : ЗГИА, 2011. – Вып. 24. – С. 102 – 108.
- 1.8. Скачков В.О. Триботехнічні характеристики метало вуглецевих композитів адаптаційного типу / В.О. Скачков, С.А. Воденніков, В.І. Иванов, О.С. Воденнікова // Машинознавство. – 2012. – № 1 (175). – С. 28– 31.
- 1.9. Скачков В.О. Щодо порошкових композитів триботехнічного призначення / В.О. Скачков, В.І. Иванов, Т.Б. Янко, О.С. Воденнікова // Materialy VI Mezinarodni vedecko-prakticka conference “DNY VEDY - 2011” 27

brezen – 05 dubna 2011 roku. Dil 22 Technicke vedy Fyzika, Praha Education and science 2011. - P. 19 - 20.

1.10. Кузменко А.Г. Контактное взаимодействие с учётом износа внутреннего кольца подшипника качения и оси ступицы колеса транспортной машины. Сообщение 1. Взаимодействие элементов без учёта износа / А.Г. Кузменко, С.В. Милятинский // Проблемы трибологии (Problems of Tribology). – 2010. – №4. – С. 105 – 116.

1.11. Печенкин А.В. Теория вероятности: учебн. для вузов / А.В. Печенкин, О.И. Тескин, Г.М. Цветков, А.П. Крищенко. - [3-е изд., исп.]. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 456с. (Выпуск 16. Математика в техническом университете).

2.1 Байгушев, В. В. Промышленные испытания температурных режимов обжига полимерных карбоволокнитов [Текст] / В. В. Байгушев // сб. научн. трудов НИИГрафит. – 1988. – Вып. 22. – С. 31-35.

2.2. Борковських, В. А. Вплив термомеханічної обробки вуглепластиків на зниження механічних напружень, виникаючих під час карбонізації [Текст] / В. А. Борковських, Н. М. Борковських, В. В. Савин // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 2006. – Вып. 1. – С. 110-113.

2.3. Колесников, С. А. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах [Текст] / С. А. Колесников, В. И. Костиков, А. М. Васильева // Химия твердого топлива. – 1991. – №. 6. – С. 114-122.

2.4. Волков, С. Д. Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. – Минск : БГУ, 1978. – 205 с. – Библиогр. : с. 203-205.

2.5. Кулаков, В. В. Изучение процесса карбонизации композиций на основе углеродных волокон и фурановых связующих [Текст] / В. В. Кулаков, Э. Ю. Лукина // Химия твердого топлива. – 1976. – № 6. – С. 63-66.

2.6. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов [Текст] /

В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.

2.7. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации [Текст] / В. А. Скачков, А. В. Карпенко, В. П. Грицай и др. // Оборудование, технологии термической обработки металлов и сплавов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. – Т. 2. – С. 75-77.

2.8. Скачков, В. А. К расчету физико-механических характеристик карбонизованных углеродных композитов [Текст] / В. А. Скачков // Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ). – Киев: УИЦ «Наука, Техника, Технология», 2007. – С. 105.

2.9. Про формування структурно-механічних змінювань під час карбонизации композитив на основи вуглецю / В. А. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Иванов, Т. М. Нестеренко // Математичне модулювання. – 2011. – № 2 (25). – С. 35-37.

2.10. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации [Текст] / В. А. Скачков, А. В. Карпенко, В. П. Грицай и др. // Оборудование, технологии термической обработки металлов и сплавов. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – Т. 2. – С. 75-77.

2.11. Исследование процессов отверждения углеродных композитов на основе феноло-формальдегидных связующих [Текст] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная, В.И.Иванов и др. // Metallurgy (Труды ЗГИА), вып.14. Запорожье: ЗГИА- 2006, стр 138-138.

2.12. Соколкин, Ю. В. Исследование процессов деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций при сложном нагруженном состоянии [Текст] / Ю. В. Соколкин, В. А. Скачков, М. Г. Танкеева // Механика конструкций из композиционных материалов. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 97-101.

2.13. Буря, А.И. Углерод-углеродные композиты – получение, свойства и применение в электротермии [Текст] / А.И. Буря, В.В. Байгушев, М. В.

Бурмистр // Днепропетровск: изд. Федорченко О.О.-2012.- 132 с. - Библ. 115 - 124.

2.14. Проскурин, В. Н. Структурные изменения в углепластике при высокотемпературной обработке [Текст] / В. Н. Проскурин, В. З. Сафонова // Химия твердого топлива. 1989. – № 3. – С. 9-103.

2.15. Исследование распределения пор по размерам в углерод-углеродном композиционном материале [Текст] / Ю. Н. Банникова, А. А. Трясцин, В. М. Блинов, С. Г. Богданов // Материаловедение. – 2011. – № 9 (174). – С. 46-47.

2.16. Байгушев, В. В. Технологія виробництва композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів електротермічного призначення [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.06 / В. В. Байгушев ; [Український національний хіміко-технологічний університет]. – Дніпропетровськ, 2006. – 17 с.

2.17. Скачков, В. А. Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод-углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2003. – Вып.7. – С. 70-77.

2.18. Гурин, В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.

2.19. Скачков, В. А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металургія (Праці ЗДІА). – Запоріжжя : ЗДІА. 2012. – Вип. 28. – С. 114-120.

2.20. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 135.

2.21. Структура тонких пленок пироуглерода, полученных из метана [Текст] / А. Е. Городецкий, П. А. Теснер, В. М. Лукьянович и др. // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 203, № 6. – С. 1336-1338.

3.1. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на их основе / А.С. Фиалков. М.: Аспект пресс, 1997. – 717с. ISBN 5-7567-0190-7

3.2. Бережная, О.Р. Селективное карбидообразование при силицировании углерод-углеродных композиционных материалов металлургического назначения [Текст]: дисс. канд. техн. наук : / О. Р. Бережная; [Луцкий національний університет ]. – Луцк, 2012. – 160 с.

3.3. Скачков В.А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода // В.А. Скачков, В.И. Иванов, О.Р. Бережная . Металургія (Праці ЗДІА), вип. 28. Запоріжжя: ЗДІА. 2012, С. 114 – 120.

3.4. Тарабанов С.М, Костиков В.И. Силицированный графит, М. Металлургия, 1977. С.310.

4.1 Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.

4.2 Бородина, Л. М. Кинетика образования пироуглерода из ацетилен [Текст] / Л. М. Бородина, П. А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 157.

4.3 Моделирование процесса уплотнения углерод-углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. П. Грицай, С. В. Болюк // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10), часть 10. – С. 147-151.

4.4 Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 484 с. – Библиогр. : с. 480-483.

4.5. Wang, L. Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite / L. Wang, C.T. Johnston // American Mineralogist. - 2000. - V. 85, P. 739-744.



4.6. Скачков, В. А. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // *Металлургия (Научные труды ЗГИА)*. – Запорожье: ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52-55.

4.7. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннографический анализ металлов [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев. – М. : *Металлургиздат*, 1963. – 281 с. – Библиогр. : с. 277-280.

4.8. Порай-Комиц, М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа [Текст] / М. А. Порай-Комиц. – М. : МГУ. – Т. 2. 1960. – 196 с. – Библиогр. : с. 195.

4.9. Моделирование процесса пропитки пористых углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием // В. А. Скачков, О. Р. Бережная, В. И. Иванов и др. // *Металлургия : труды ЗГИА*. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2011. – Вып. 24. – С. 108-112.

5.1 Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. [Текст] / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. В. Н. Анциферова. – М.: *Машиностроение-1*, 2007. – 567 с. – Библиогр.: с. 564-565. – 500 экз. – ISBN 978-5-94275-360-3.

5.2 Середа, Б. П. Термодинамический анализ процесса формирования защитных покрытий на высокоуглеродных материалах, полученных в условиях СВС [Текст] / Б.П. Середа, Ю.А. Белоконь, И.В. Кругляк // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд.* – 2008. – №. 2. – С. 21-24. – Библиогр.: с. 24.

5.3 Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатокомпонентних силіційованих покриттів в режимі горіння / Б.П. Середа, І.В. Кругляк, Ю.О. Белоконь, Д.О. Кругляк // *Металургія: зб. наук. праць*. – № 19. – 2011. – С. 67-72. Библиогр.: с. 71-72. – Режим доступа: [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG\\_19\\_13.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_19_13.pdf)

5.4 Серeda, Б. П. Термодинамический анализ реакций при нанесении защитных покрытий на углеродные материалы в условиях СВС [Текст] / Б.П. Серeda, А.Н. Онищенко, Д.О. Кругляк [и др.] / Металургия: зб. наук. праць. – 2012. - № 2 (27). – С. 96-101. – Библиогр.: с. 101. – Режим доступа: [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M\\_27\\_16.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M_27_16.pdf)

5.5 Ландия, Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии [Текст] / Н. А. Ландия. – Тбилиси: изд-во АН. Груз. ССР, 1962. – 222 с. – Библиогр.: с. 192-198. – 1000 экз.

5.6 Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика [Текст] / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584 с. – Библиогр.: с. 522-536. – 20000 экз.

5.7 Найбороденко, Ю. С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I Термодинамический анализ [Текст] / Ю. С. Найбороденко, Г. В. Лавречук, В. М. Филатов // Порошковая металлургия. – 1982. – № 12. – С. 4-8. – Библиогр.: с. 7-8.

5.8 Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ» [Электронная версия]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/ru/tkv/welcome.html>. Выборка: 01.01.2016.

5.9 Верятин, У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник [Текст] / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.; под ред. А. П. Зефинова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с. – Библиогр.: с. 459-460.

5.10 Жуховицкий, А. А. Физическая химия: учеб. для вузов [Текст] / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с. – Библиогр.: с. 681-687. – 14250 экз.

5.11 Белов, Г.Б. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [Электронная версия] / Г.Б. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с. – Библиогр.: с. 95-96. – Режим доступа: <http://ihed.ras.ru/~thermo/MU-Belov-Trusov.pdf>

5.12. Качан Ю. Г. Щодо можливості підвищення енергоефективності нагрівальних печей за рахунок формування теплових потоків просторовими електричними полями / Ю. Г. Качан, В. Л. Коваленко, А. А. Візер // *Металургія : наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2013. № 29. – С. 121–125.

5.13. Пилипенко Р. А. Интенсификация тепловой работы камерных печей, отапливаемых природным газом [Текст] / Р. А. Пилипенко // *Металлургическая теплотехника (Сб. науч. трудов НМетАУ).* – Днепропетровск: НМетАУ, 2002. – Т.8. – С.99-105.

5.14. Ольшанский В. М. Проблема энергосбережения при производстве проката на металлургических предприятиях Украины / В. М. Ольшанский // *Металлургическая теплотехника (Сб. научн. трудов ГМетАУ).* – Т. 2. – Днепропетровск: ГМетАУ, 1999. – С. 63 – 66.

5.15. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическое поле / Е. М. Степанов, Б. Г. Дьячков. – М. : *Металлургия.*, 1968 г. – 312 с. – Библиогр.: с. 266.

5.16. Качан Ю. Г. Щодо можливості керування тепловими потоками просторовим електричним полем. / Ю. Г. Качан, В. Л. Коваленко, А. А. Візер // *Металлургическая теплотехника : сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.* – Днепропетровск : Новая идеология, 2013. № 13. – С. 80-84.

5.17. Качан Ю.Г. Кількісна оцінка ефективності газової нагрівальної установки за умови створення в її камері просторового електричного поля// *Енергетика: економіка, технології , екологія.* – Вип. 4 (38). – Київ: НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2014. – С. 14-17.

6.1 *Алюминия оксид* // *Химическая энциклопедия [Электронный ресурс]* / гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская Энциклопедия, 1988. Режим доступа: <http://www.ximuk.ru/encyklopedia> - Электрон, версия печ. публикации.

6.2 *Коттон, Ф. Современная неорганическая химия* / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М. : Мир, 1969. – 3 т.

6.3 Downs, A.J. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium, and Thallium / A.J. Downs. - Springer, 1993. - С. 248-257.

6.4 ICSD Belsky, A. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design / A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen and P. Luksch // *Acta Crystallographica. B.* - 2002. - V. 58. - P. 364-369.

6.5 Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. - Л. : Наука, 1972. - 448с.

6.6 Альмяшева О. В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, В. В. Гусаров // *Неорган. матер.* - 2005. - Т. 41. №5. - С. 460-467.

6.7 Perrotta, A. J. Nanosized corundum synthesis / A. J. Perrotta // *Materials Research Innovations* - 1998. - V. 2(1). - P. 33-38.

6.8 Digne, M. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A. Theoretical Study / M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho // *The Journal of Physical Chemistry. B.* - 2002. - V. 106(20). - P. 5155-5162.

6.9 Saalfeld, H. Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  / H. Saalfeld, M. Wedde // *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie.* - 1974. - V. 139. - P. 129-135.

6.10 Wang, L. Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite / L. Wang, C.T. Johnston // *American Mineralogist.* - 2000. - V. 85, P. 739-744.

6.11 Frost, R. L. Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium / R. L. Frost, J. T. Kloprogge, S. C. Russell, J. L. Szetu // *Thermochimica Acta.* - 1999. - V. 329(1). - P. 47-56.

6.12 Frost, R. L. Vibrational Spectroscopy and Dehydroxylation of Aluminum (Oxo)hydroxides: Gibbsite / R. L. Frost, J. T. Kloprogge, S. C. Russell, J. L. Szetu // *Spectroscopy.* - 1999. - V. 53(4). - P. 423-434.

6.13 Bhattacharyal, I. N. Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide / I.N. Bhattacharyal, S.C. Dasl, P.S. Mukherieel, S. Paul, P.K. Mitra // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. - 2004. - V. 33. - P. 211-219.

6.14 Hill, V. G. The hydrothermal growth and thermal decomposition of boehmite single crystals / V. G. Hill, K. G. Zimmerman // *The American mineralogist*. - 1970. - V. 55. - P. 285-288.

6.15 Christensen, A. N. Deuteration of Crystalline Hydroxides. Hydrogen Bonds of gamma-AlOO(H,D) and gamma-FeOO(H,D) / A. N. Christensen, M. S. Lehmann, P. Convert // *Acta Chemica Scandinavica*. - 1982. - V. 36a. - P. 303-308.

6.16 Chuah, G. K. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina / G. K. Chuah, S. Jaenicke, T. H. Xu // *Microporous & Mesoporous Materials*. - 2000. - V. 37. - P. 345-353.

6.17 Guzman-Castillo, M. L. Effect of Boehmite Crystallite Size and Steaming on Alumina Properties / M. L. Guzman-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio, J. Salmenes-Blasquez, F. Hernandez-Beltra // *The Journal of Physical Chemistry. B*. - 2001. - V. 105. - P. 2091-2098.

6.18 Fripiat, J. J. Proton Mobility in Solids : I. Hydrogenic Vibration Modes and Proton Delocalization in Boehmite / J. J. Fripiat, H. Bosnians, P. G. Roushetlb // *The Journal of Physical Chemistry. A*. - 1967. - V. 71. - P. 1097-1112.

6.19 Kloprogge, J. T. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite / J. T. Kloprogge, H. D. Ruan, R. L. Frost // *Journal of Materials Science*. - 2002. - V. 37(6). - P. 1121-1129.

6.20 Kiss, A. B. Raman and i.r. spectra and structure of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D21h7 space group / A. B. Kiss, G. Keresztury, L. Farcas // *Spectrochimica Acta. Part A : Molecular Spectroscopy* - 1980.-V. 36 (7).- P. 653-658.

6.21 Stegmann, M. C. Etude des modes de vibration infrarouge dans les oxyhydroxydes d'aluminium boehmite et diasporite / M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazieres // *Spectrochimica Acta Part A*. - 1972. - V. 29. - P. 1653-1663.

6.22 Krishna, P. G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy / G. Kishna, P. Padmaja, G. K. Warner, A. D. Damodaran, G. Aruldas // Journal of Materials Science Letters. - 1997. - V. 16. - P. 1584-1587.

6.23 Bokhimi, X. Crystallization of Sol-Gel Boehmite via Hydrothermal Annealing / X. Bokhimi, J. Sanchez-Valente, F. Pedraza // Journal of Solid State Chemistry. - 2002. - V. 166(1). - P. 182-190.

6.24 Усов, Л. В. Структурные превращения гидроксидов алюминия и синтез монокорунда при термопаровой обработке: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 Л.В. Усов; Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН. - Москва, 1991. - 187 с.

6.25 Maslen, E. N. Synchrotron X-ray study of the electron density in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E. N. Maslen, V.A. Strel'tsov, N. R. Strel'tsova, N. Ishizawa, Y. Satow // Acta Crystallographica B. - 1993. - V. 49. - P. 973-980.

6.26 Liu, H. Phase transition and compression behavior of gibbsite under high-pressure / H. Liu, J. Hu, J. Xu, Z. Liu, J. Shu, H. K. Mao, J. Chen // Physics and Chemistry of Minerals. - 2004. - V. 31. - P. 240 - 246.

6.27 Schoen, R. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications / R. Schoen, C. E. Roberson // American Mineralogist. - 1970. - V. 55. - P. 43-77.

6.28 Baïek, V. Emanation thermal analysis study of synthetic gibbsite: Evaluation of experimental ETA results by mathematical modelling / V. Balek, J. Subrt, J. Rouquerol, P. Llewellyn, V. Zelenak, I. Bountsewa, I. Beckman, K. Gyoryova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2003. - V. 71. - P. 773-782.

6.29 Арлюк, Т. А. Дегидратация гидроксида алюминия и ее роль в процессе кальцинации / Т. А. Арлюк, Г. В. Телятников, М. Р. Цветкова. // Производство глинозема. Труды ВАМИ. – Л. : ВАМИ, 1978. - № 100.

6.30 Tsukada, T. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina / T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada // Journal of Materials Chemistry. - 1999. - V. 9. - P. 549 - 553.

6.31 Wen, H. L. Growth characteristics of boehmite-derived ultrafine theta and alpha-alumina particles during phase transformation / H. L. Wen, F. S Yen // Journal of Crystal Growth. - 2000. - V. 208(1). - P. 696-708.

6.32 Navrotsky, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism / A. Navrotsky // Geochemical Transactions. - 2003. V. 4(6). - P. 34-37.

6.33 Чукин, Т. Д. Механизм термического разложения тригидроксидов алюминия / Г. Д. Чукин, Ю. Л Селезнев // Неорг. материалы. - 1987. - Т. 23. №3 - С. 424-428.

6.34 Bagwell, R. B. The formation of (D-A12O3 from  $\gamma$ -A12O3: The relevance of a «critical size» and : Diffusional nucleation or «synchro-shear»? / R. B. Bagwell, G. L. Messing, P. R. Howell // Journal of Materials Science. - 2001. - V. 36. - P. 1833 - 1841.

6.35 Noda, H. Preparation of nano-structured ceramics using nanosized A12O3 particles / H. Noda, K. Muramoto, H. Kim // Journal of Materials Science. - 2003. - V. 38. - P. 2043-2047.

6.36 Kano, J. Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides / J. Kano, S. Saeki, F. Saito, M. Tanjo, S. Yamazaki // International Journal of Mineral Processing. - 2000. - V. 60(2). - P. 91-100.

6.37 Tonejc, A. Transformation of  $\gamma$ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)3 (gibbsite) to  $\alpha$ -Al2O3 (corundum) induced by high energy ball milling / A. Tonejc, M. Stubicar, A. M. Tonejc, K. Kosanovicacute, B. Suboticacute, I. Smit // Journal of Materials Science Letters. - 1994. - V. 13(7). - P. 519-520.

6.38 Kanichi Kamiya. Formation of  $\alpha$ -Alumina Around 500°C in Alkoxy-Derived Alumina Gels Under Ambient Pressure-Effects of Starting Solution

Composition and Seeding / Kanichi Kamiya, Noriyuki Hioki, Tadanori Hashimoto and Hiroyuki Nasu // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2001.-V. 20(3).- P. 275-285.

6.39 Zakharchenya, R. I. Influence of peptization on the properties of alumina produced from boehmite sols / R. I. Zakharchenya // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 1996. - V. 6(2). - P. 179-186.

6.40 Tilley, D.B. Tohdite ( $5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) in Bauxites from Northern Australia / D B. Tilley, R. A. Eggleton // Clays and Clay Minerals. - 1994. - V. 42(4). - P. 485-488.

6.41 Yamaguchi, G. The crystal structure of tohdite / G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1964. - V. 37(10). - P. 1555-1557.

6.42 Yamaguchi, G. Refinement of the Structure of Tohdite  $5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1969. - V. 42(8). - P. 2247-2249.

6.43 Novak, C. Studies on the reactions of aluminium oxides and hydroxides / C. Novak, G. Polcol, V. Izvekov, T. Gal // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 1990. - V. 36(5). - P. 1895-1909.

6.44 Vaidya, S. D. Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique / S. D. Vaidya, N. V. Thakkar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2001. - V. 62. - P. 977-986.

6.45 Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka : In Tech, 2014. – 350 p

6.46 Ханамирова, А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей / А. А. Ханамирова. – Ереван : Изд-во АН Армянской ССР, 1983. - 243 с.



- 6.47 Иванов, А. И. Производство глинозема. / А. И. Иванов. – Николаев: НГЗ, 1998. - 141 с.
- 6.48 Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Д. Шуйт. : пер. с англ. – М. : Мир, 1981. - 552 с.
- 6.49 Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. - 3 изд., перераб. и доп. - М. : Наука, 1971. - 400 с.
- 6.50 Липпенс, Б. К. Активная окись алюминия / Б. К. Липпенс, Й. Й. Стеггерда. // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Под ред. Б. Г. Линсена. - М. : Мир, 1973. - С. 190-232
- 6.51 Чукин, Г. Д., Селезнев Ю. Л. - Изв. АН СССР; Неорг.мат., 1987, Т.23, № 3, С.424.
- 6.52 Белов, Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / Н. В. Белов. - М. : Изд. АН СССР, 1947. - 237 с.
- 6.53 Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев. - М. : Наука, 1970. - 399 с.
- 6.54 Липпенс Б. К. Активная окись алюминия / Б. К. Липпенс, Й. Й. Стеггерда // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. М. : Мир, 1973.-С. 190-232
- 6.55 Селезнев, Ю. Л. Адсорбенты, носители и катализаторы нефтепереработки / Ю. Л. Селезнев, Г. Д. Чукин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990, С.10.
- 6.56 Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. - М. : Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. - 288 с.
- 6.57 Гавриш А.М. Структура и некоторые свойства твердых растворов система  $ZrO_2 - R_2O_3$  // А.М. Гавриш, Л.С. Алексеенко, Л.А. Тарасова, Г.П. Орехова / Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981, № 17. С 1541 – 1544.

6.58 Андриевская Е.Д. Взаимодействие оксида церия с оксидами гафния, циркония и иттрия при 1500°C // Е.Д. Андриевская, В.П. Редько, Л.М. Лопато / Порошковая металлургия, - 2001. - №7/8, С109 – 118.

6.59 Глушкова В.Б. Влияние добавок редкоземельных окислов на полиморфизм двуокиси циркония // В.Б. Глушкова, Л.В. Сазонова / Химия высокомолекулярных соединений. – Л.: наука, 1967. С 83 – 90.

6.60 Галаков А.В. Особенности спекания аэрозольных порошков // Огнеупоры и техническая керамика – 1999 № 1-2, С 29 – 33.

6.61 Габелков С.В. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония / С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Д.С. Габелков, А.Г. Миронова // Вопросы атомной науки и техники. – 2004, №3. С 116 – 121.

6.62 Шевченко А.В. Высокотехнологическая керамика на основе диоксида циркония / А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. № 9. С 2 – 8.

6.63 Шевченко А.В. Влияние  $Al_2O_3$  на свойства нанокристаллического порошка  $ZrO_2$ , содержащего 3 мол.%  $Y_2O_3$  / А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник // Неорганические материалы. – Т.46, №2. – 2010. С 212 – 216.

7.1. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с. – ISBN 5-900829-01-4.

7.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. / Коллектив авторов; ответ. редактор А.Е. Сычев. – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с. – ISBN 5-900829-18-9.

7.3. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с. – ISBN 5-7989-0126-2.

7.4. Серeda Б.П. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах: монографія / Б.П. Серeda, І.В. Кругляк, О.А. Жеребцов,

Ю.А. Белоконь, – Запоріжжя: Видавництво ЗДА, 2009. – 250 с. – ISBN 978-966-8462-15-3.

7.5. Имаев, В.М. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных  $\gamma$ -TiAl сплавов / В.М. Имаев, Р.М. Имаев, Т.И. Оленева // Письма о материалах. – 2011. – Т.1. – С. 25-31.

7.6. Enhancement of creep properties and microstructural stability of intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys / M. Kasthuber, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer // Intermetallics. – 2015. – №63. – P. 19-26.

7.7. Иванов, В.И. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti3Al и TiAl для работы при температурах 600-800°C в авиакосмической технике / В.И. Иванов, К.К. Ясинский // Технология легких сплавов. □ 1996. □ № 3. □ С.

7.8. Hot deformation behavior of TiAl alloys prepared by blended elemental powders / B. Liu, Y. Liu, W. Zhang, J.S. Huang // Intermetallics. – 2011. - №19. – P. 154–159.

7.9. Куликовский, Р.А. Перспективы промышленного применения алюминидов титана в авиадвигателестроении / Р.А. Куликовский, С.Н. Пахолка, Д.В. Павленко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научных трудов. – Вып. 80. – Дн-вск.: ПГАСА, 2015. – С. 369-372.

7.10. Белоконь, Ю.А. Получение интерметаллидных титановых сплавов для деталей компрессора газотурбинных двигателей на основе метода самораспространяющегося высокоскоростного синтеза / Ю.А. Белоконь, Д.В. Павленко, С.Н. Пахолка // Вестник двигателестроения. – 2016. – №. 1. – С. 72-80.

7.11. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. [Текст] / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с. – Библиогр.: с. 564-565. – 500 экз. – ISBN 978-5-94275-360-3.

7.12. Белоконь, Ю.О. Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «Нікель-Алюміній» [Текст] / Ю.О. Белоконь, О.В. Харченко, К.В. Белоконь, С.В. Башлій // *Металургія: зб. наук. праць.* – № 1 (35). – 2016. – С. 43-47. – Режим доступа: [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/Metallurgy\\_35\\_10.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/Metallurgy_35_10.pdf)

7.13. Ландия, Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии [Текст] / Н. А. Ландия. – Тбилиси: изд-во АН. Груз. ССР, 1962. – 222 с.

7.14. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика [Текст] / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

7.15. Гелашвили, Г.А. Термодинамический расчет реакций получения интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al методом совместного восстановления окислов ниобия и алюминия гидридом кальция / Г. А. Гелашвили, Ж. И. Дзнеладзе // *Порошковая металлургия.* – 1979. - № 8. – С. 13-16.

7.16. Найбороденко, Ю. С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I Термодинамический анализ [Текст] / Ю. С. Найбороденко, Г. В. Лавречук, В. М. Филатов // *Порошковая металлургия.* – 1982. – № 12. – С. 4-8.

7.17. Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ» [Электронная версия]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/tkv/welcome.html>. Выборка: 01.01.2016.

7.18. Верятин, У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник [Текст]/ У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.; под ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

7.19. Жуховицкий, А. А. Физическая химия: учеб. для вузов [Текст] / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.

7.20. Белов, Г.Б. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [Электронная версия] / Г.Б. Белов, Б. Г. Трусов. – М.:

МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с. – Режим доступа: <http://ihed.ras.ru/~thermo/MU-Belov-Trusov.pdf>

7.21. Белоконь, Ю.А. Математическое и физическое моделирование процессов деформации TiAl сплавов при СВС-прессовании / Ю.А. Белоконь // Научный вестник ДГМА.– 2015. – № 2(17Е). – С. 16-20. – ISSN 2219-7869.

7.22. Белоконь, Ю.О. Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах СВС-пресування / Ю.О. Белоконь // Наукові нотатки: міжвузівський збірник. – Вип. 54. – 2016. – С. 44-48.

7.23. Sereda, B. The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems / B. Sereda, A. Zherebtsov, Y. Belokon' [et al.] // Material Science & Technology. – Pittsburg, USA. – 2008. – Vol. 2. – P. 827-831.

7.24. Овчаренко, В.Е. Эволюция зеренной структуры при экструзии интерметаллического соединения Ni3Al в процессе высокотемпературного синтеза под давлением. I Математическая модель / В.Е. Овчаренко, О.В. Лапшин // Физика и химия обработки материалов. – 2007. - №3. – С.76-83.

7.25. Серета, Б.П. Исследования процесса уплотнения синтезированных интерметаллидных сплавов при СВС-прессовании / Б.П. Серета, Ю.А. Белоконь, Е.В. Бабаченко // Вестник Национального технического университета «ХПИ»: сб. науч. трудов. – Вып. 43 (1086). – Харьков: ХПИ, 2014. – С. 158-164. – ISSN 2409-5982.

7.26. Серета, Б.П. Установление закономерностей стадийности СВС-прессования интерметаллидных сплавов с различным фазовым состоянием / Б.П. Серета, Ю.А. Белоконь, Д.Б. Серета // Обработка металлов давлением. – № 1 (40). – Краматорск: ДГМА, 2015. – С.108-112. – ISSN 2076-2151.

7.27. Имаев, В.И. Влияние скорости деформации и размера зерен на пластичность интерметаллида TiAl при комнатной температуре / В.И. Имаев, Р.М. Имаев, М.Р. Салищев // Металлы – № 5. – 1996. – С. 135-145.

7.28. Sereda, B. The Modeling and Processes Research of Titan Aluminides Structurization Received by SHS Technology / B. Sereda, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // TMS 2010. – Seattle. Washington, USA. – 2010. – P. 99-108.

7.29. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // Material Science & Technology. – Pittsburg, USA. – 2009. – P. 2069-2073.

7.30. Белоконь, Ю.О. Отримання інтерметалідних сплавів для деталей авіаційної техніки в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу / Ю.О. Белоконь, К.В. Белоконь // XVII Международная молодежная научно-практическая конференция «Человек и Космос». – Днепропетровск, 2015. – С.78.

7.31. Белоконь, Ю.О. Розробка інтерметалідних сплавів для деталей ГТД / Ю.О. Белоконь, О.С. Воденнікова // XII Міжнародна науково-технічна конференція «АВІА-2015». – Київ, 2015. – С.20.5-20.8.

7.32. Серeda, Б.П. Дослідження процесу утворення жароміцних сплавів на основі інтерметалідних сполук моноалюмініду титану, одержаних за умов СВС-пресування / Б.П. Серeda, О.А. Жеребцов, Ю.О. Белоконь [та ін.]. // *Металургія: зб. наук. праць*. – Вип. 28. – Запоріжжя, 2012. – С.64-68. – ISSN 2071-3789.

8.1. Колин Дж. Смителлс. Вольфрам. Пер. с англ. Под ред. Р.Б. Котельникова, Я.Д. Пахомова / Колин Дж. Смителлс. - М.: *Металлургиздат*. - 1958. – 414 с.

8.2. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. – М.: СП *Интермет Инжиниринг*, 1999. – 764 с.

8.3. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, И.В. Шуршаков [и др.]. - М.: *Металлургия*, 1974. – 288 с.

8.4. Самсонов Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. – К.: *Наукова думка*, 1974. – 456 с.

- 8.5. Лякишев Н. П. Ванадий в черной металлургии / Лякишев Н.П., Слотвинский-Сидак Н.П., Плинер Ю.Л. [и др.]. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
- 8.6. Косолапова Т.Я. Карбиды / Косолапова Т.Я. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
- 8.7. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
- 8.8. Лякишев Н.П. Ниобий в черной металлургии / Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Рубинштейн Е.А. – М.: Металлургия. - 1971. – 216 с.
- 8.9. Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления вольфрама / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев, // Сборник научных трудов ДонГТУ.– 2012.– №37.– С.179-187.
- 8.10. Петрищев А.С. Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної оксидної сировини / Петрищев А.С., Григор'єв С.М., // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.- 2010.- №1.- С. 109-113.
- 8.11. Григорьев С. М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ниобия / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // Металл и литье Украины. – 2012. – №1. - С.26-32.
- 8.12. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
- 8.13. Григорьев С.М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ванадия / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // Металл и литье Украины. – 2011. – №12. – С.24-30.