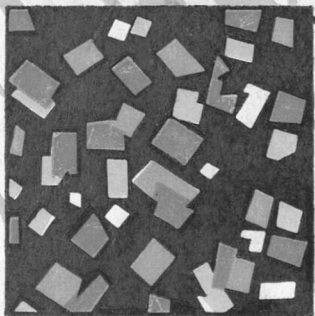


В. М. ГРОШЕВА
Д. М. КАРПИНОС
В. М. ПАНАСЕВИЧ



СИНТЕТИЧЕСКИЙ МУЛЛИТ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

**В. М. ГРОШЕВА
Д. М. КАРПИНОС
В. М. ПАНАСЕВИЧ**

Синтетический муллит и материалы на его основе

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНІКА»
КИЕВ — 1971**

71-10734

6П7.3

Г89

УДК 661.862.65:542.9

Синтетический муллит и материалы на его основе.
Грошева В. М., Карпинос Д. М., Пана-
севич В. М. «Техника», 1971, 56 стр.

Описаны методы получения нитевидных монокри-
сталлов муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), приведены резуль-
таты исследования их свойств. Рассмотрены тео-
ретические основы получения высокопрочных компо-
зиционных материалов на основе нитевидных кри-
сталлов и приведены практические примеры создания
структур с высокой термической и механической
прочностью.

Брошюра рассчитана на инженерно-технических
работников, занимающихся созданием новых мате-
риалов.

Табл. 12, илл. 14, библи. 70.

Рецензент докт. техн. наук А. В. Ралко

Редакция литературы по химии, нефти и газу

Зав. редакцией инж. Л. П. Уманская

7.0

ПРЕДИСЛОВИЕ

Директивами XXIII съезда КПСС по плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. предусматривается увеличение объема промышленной продукции примерно в 1,5 раза. Для обеспечения такого роста промышленной продукции необходимо значительно повысить производительность труда на основе использования новой техники и новых конструкционных материалов.

В последнее время создаются не только новые сплавы металлов, но и неметаллические материалы, которые можно применять для изготовления деталей оборудования химической промышленности. К ним прежде всего относятся керамические материалы. Однако эти материалы, наряду с высокой огнеупорностью и химической инертностью, обладают низким сопротивлением динамическим и термическим ударам. Указанные недостатки устраняются при армировании нитевидными волокнами или кристаллами. Упрочненные таким образом материалы характеризуются высокими физико-химическими свойствами и могут применяться в химической промышленности.

В данной брошюре приведены результаты исследования по упрочнению различных неметаллических материалов монокристаллами муллита.

Отзывы и пожелания просим направлять по адресу:
Киев, 4, Пушкинская, 28, издательство «Техніка».

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРОЧНЕНИЯ ВОЛОКНАМИ

Прочность армированной композиции, в первую очередь, зависит от способности матрицы передавать напряжения на арматуру. При действии растягивающей нагрузки передача напряжения осуществляется за счет касательных напряжений на поверхности раздела между матрицей и волокном. При этом считается, что средняя деформация матрицы ϵ_m равна средней деформации волокна ϵ_v .

В случае упругой деформации компонентов зависимость между касательным напряжением τ на границе раздела и нормальным напряжением σ_v в волокне бесконечной длины имеет вид:

$$\frac{\tau}{\sigma_v} = \frac{1}{2} \left(\frac{G_m}{E_v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V_v^{\frac{1}{2}}}{1 - V_v^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} (\operatorname{ch} \beta_1 z - \operatorname{sh} \beta_1 z),$$

$$\text{где } \beta_1 = \sqrt{\left(\frac{G_m}{E_v} \right) \left(\frac{V_v}{1 - V_v} \right)} \cdot \frac{2}{d_v};$$

G_v — модуль сдвига матрицы, кг/мм^2 ;

E_v — модуль Юнга волокна, кг/мм^2 ;

V_v — объемная доля волокна, %;

d_v — диаметр волокна, мм .

необходимо учитывать их различное тепловое расширение. Последнее особенно важно при получении армированных керамических матриц.

Основная причина неудач при попытках добиться повышения прочности керамических материалов путем армирования их нитевидными кристаллами металлов заключается в том, что керамические материалы обладают малой прочностью при растяжении и высоким модулем упругости. И действительно, при напряжении разрушения удлинение керамической матрицы недостаточно, чтобы передать значительную часть нагрузки армирующим элементам.

Если керамика расширяется при нагревании сильнее армирующего материала, то прочность композиции не увеличится по сравнению с прочностью неармированной керамики. В такой композиции растягивающие напряжения в керамике при охлаждении возрастают. Это обычно приводит к образованию микротрещин, распространяющихся в матрице от волокна к волокну. И хотя такие микротрещины не нарушают целостности композиции, они могут привести к тому, что предел прочности при растяжении композиции будет ниже, чем неармированной керамики.

Ударная вязкость керамики, армированной металлическими нитями, обычно выше, чем неармированной. Это обусловлено совокупным действием двух механизмов: 1) волокна влияют на распределение механического напряжения, уменьшая концентрацию напряжений в керамике; 2) если даже волокна не смогут предохранить керамику от растрескивания под действием сильного удара, то они ограничат распространение трещин и предотвратят разрушение конструкции, которая часто еще способна работать, несмотря на наличие трещин.

Подобным же образом термическая стойкость керамики, армированной нитевидными кристаллами, намного выше термической стойкости неармированной.

В последнее время ведутся исследования, направленные на получение нитевидных кристаллов, особенно из окислов, металлов и других тугоплавких соединений типа карбидов, боридов и нитридов [50].

Нитевидные кристаллы из окислов металлов имеют ряд преимуществ по сравнению с металлическими волокнами и волокнами типа карбидов, нитридов и боридов:

- 1) высокую механическую прочность;
- 2) высокую огнеупорность;
- 3) химическую инертность;
- 4) стабильные свойства при повышенных температурах.

Прочность при растяжении нитевидных кристаллов металлов и окислов приведена в табл. 1 [20].

Таблица 1

Прочность нитевидных кристаллов при растяжении

Материал	Максимальная рабочая температура, °C	Максимальная прочность, кг/мм ²	Материал	Максимальная рабочая температура, °C	Максимальная прочность, кг/мм ²
MgO	2500	2500	Si	1000	390
Al ₂ O ₃	2000	1500	Ni	800	340
Fe	600	1340	Ag	450	170
Cu	600	420	Au	500	140

Как видно из данных этой таблицы, механическая прочность и возможные температуры использования нитевидных окислов намного превышают эти же данные для металлов.

к диаметру 100 : 1. В полученных волокнах муллита отсутствуют утолщения, дендриты и двойниковые кристаллы. Большая анизотропность, гибкость, прочность и межкристаллическая когезия позволяют перерабатывать их в штапельную ткань, а высокая химическая устойчивость и огнеупорность обеспечивают эффективное использование волокон муллита в качестве тепловой изоляции.

Метод пламенного распыления, применяемый для получения муллита с иглообразной структурой, состоит в следующем: с помощью специальной установки [55, 70] на подложку набрызгивают сплав в присутствии кислорода при 10—15 мм рт. ст. и напряжении постоянного тока 30 в, создаваемого между катодом из сплава и подложкой, например из NaCl. Состав сплава должен быть таким, чтобы аморфная окисная пленка содержала 72—78% Al_2O_3 , остальное— SiO_2 .

При нагревании при температуре 1000—1500° С в течение 1—2 ч аморфная стеклообразная пленка превращается в муллит с иглообразной структурой. Почти полная кристаллизация муллита в пленке толщиной 400 Å, состоящей из 78% вес. Al_2O_3 и 22% вес. SiO_2 , наступает при выдержке в течение 1 ч при 1100° С.

Метод получения муллита в твердой фазе. Примером твердофазного образования муллита является муллитизация фарфора. Муллит в фарфоре существует в виде чешуйчатых агрегатов, образующихся из глины или каолина в результате твердофазной реакции (первичный муллит), и в виде игольчатых кристаллов, образующихся растворением в расплаве и рекристаллизацией алюмосиликатов (вторичный муллит).

Рентгенографически установлено отсутствие разницы между кристаллическими решетками первичного и вторичного муллитов. Электрономикроскопическое исследование по методу реплик показало, что с возрастанием температуры

обжига кварц и вторичный муллит растворяются в расплаве, а первичный муллит сохраняется, при этом увеличивается только размер зерен.

Расплав, содержащий большое количество SiO_2 , обладает повышенной способностью к растворению муллита. С уменьшением температуры обжига в процессе охлаждения обогащенный SiO_2 расплав реагирует с первичным муллитом, который, растворяясь, рекристаллизуется во вторичный муллит. Предполагается, что это связано с диффузией щелочных ионов в структуру первичного муллита.

Метод совместного осаждения гелей. Совместно осажденный алюмосиликатный гель спектральной чистоты начинает кристаллизоваться выше 850°C , образуя кристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Муллит из такого геля обнаруживается рентгенографически выше 1140°C , причем количество его для отдельных образцов в зависимости от минерализатора достигает 50% [6].

Нагреванием осажденных гелей системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при температуре $910\text{—}1100^\circ\text{C}$ была получена тетрагональная муллитоподобная фаза. Состав геля ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) при этом колеблется от 10:90 до 80:20. При 1250°C эта фаза превращается в обычный муллит [57].

Муллит, полученный всеми описанными методами, имеет состав $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В результате рентгенографических исследований структуры муллита, проведенной многими авторами [7, 6, 56, 64, 59], установлено, что кристаллическая решетка муллита имеет «дырки» диаметром $0,67\text{\AA}$, в которые без нарушения структуры могут внедряться посторонние окислы, с радиусом катиона меньшим или равным $0,67\text{\AA}$ (Al_2O_3 , Ge_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2).

До температуры 1700°C в решетку муллита может внедряться до 15% Al_2O_3 ; 8—9% Fe_2O_3 ; 8—9% Cr_2O_3 и 2—2,5% TiO_2 . Выше температуры 1700°C без разрушения

решетки муллита в последнюю может внедряться Al_2O_3 до состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [64]. При внедрении Ca^{2+} и Mg^{2+} происходит распад муллита с образованием корунда, анортита (с Ca) и сапфирина (с MgO) в соответствии с тройными диаграммами равновесия [54].

Проведенные исследования позволили синтезировать муллит с различным химическим составом. В частности, Гельсдорф [55] проводил работы по созданию муллита, легированного германием, и внедрению в германиевый муллит элементов IV группы системы Менделеева. Им разработана технология синтеза германиевого муллита ($3\text{Ge}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и изучены условия внедрения в его решетку TiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 .

Установлено, что при $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$ внедрения Cr_2O_3 и TiO_2 не происходит, только при 1400°C внедряется 1% TiO_2 и до 3—4% Cr_2O_3 . При этом образуются твердые растворы. При температуре 1200°C в германиевый муллит внедряется от 7 до 8% Fe_2O_3 , при дальнейшем повышении температуры возможно внедрение до 15—17% Fe_2O_3 без нарушения решетки муллита.

Муллит может образовываться из глины под высоким давлением и температуре 500°C в присутствии паров воды [56].

Синтетический муллит кристаллизуется в двух формах: короткопризматической и игольчатой. Межплоскостные расстояния игольчатого и изометрического муллита весьма близки между собой. Поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно.

Муллит изометрической формы (короткопризматический) описан в работах [61, 62]. Он образуется при более низкой температуре, чем муллит игольчатой формы.

Все перечисленные методы получения нитевидных монокристаллов муллита неприемлемы для промышленного мас-

штаба из-за малого выхода готового продукта. Кроме того, они требуют специального дорогостоящего оборудования и материалов высокой чистоты. Описанный в работе [3] метод получения нитевидных монокристаллов муллита лишен этих недостатков. По этому методу нитевидные кристаллы муллита получают непосредственной кристаллизацией из фторсодержащего силикатного расплава, подвергающегося быстрому охлаждению — $30-40^{\circ}$ в секунду (разливкой расплава на металлический лист), с последующим выщелачиванием в HF .

Сущность способа получения нитевидных монокристаллов муллита заключается в следующем. Шихта состава, % вес.: 2,91 NaF , 52,99 Al_2O_3 ; 4,82 B_2O_3 ; 37,48 SiO_2 — плавилась в электропечи, работавшей по принципу солевой ванны, при температурах $1700-1750^{\circ}\text{C}$. Затем расплав наносился на металлический лист (толщиной 3—5 мм) с последующим свободным охлаждением на воздухе.

Петрографический анализ полученных образцов указывает на образование тонкоигольчатых монокристаллов муллита (диаметр игл — 1—3 мк и менее, длина — 150—1000 мк) в стекле (рис. 1).

Содержание муллита и стекла в готовой отливке, % об.: муллит — 70—60, стекло — 30—40.

Измельченную до 2—3 мм отливку обрабатывают в течение 45 ч 18%-ной плавиковой кислотой в соотношении: 1 в. ч. отливки и 16,5 в. ч. кислоты. Затем отливку фильтруют и промывают дистиллированной водой.

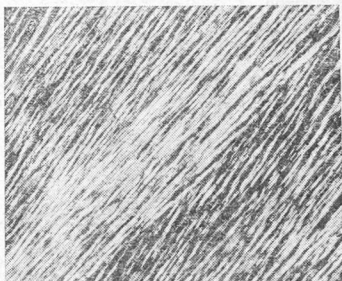


Рис. 1. Микроструктура закристаллизованного стекла ($\times 160$).

Полученные нитевидные монокристаллы муллита обрабатывают в течение 45 мин серной кислотой (плотность — $1,73 \text{ г/см}^3$), разбавленной 1:10, для удаления образовавшихся фторидов, фильтруют, промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре

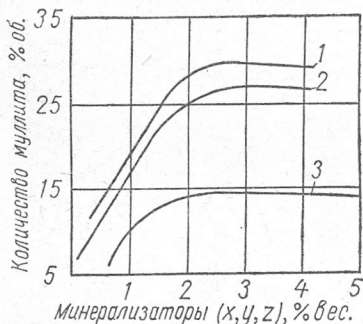


Рис. 2. Зависимость кристаллизации нитевидного муллита от состава и количества минерализатора: 1 — $15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot x\text{NaF}$; 2 — $15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot y\text{LiF}$; 3 — $15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot x \cdot z\text{B}_2\text{O}_3$.

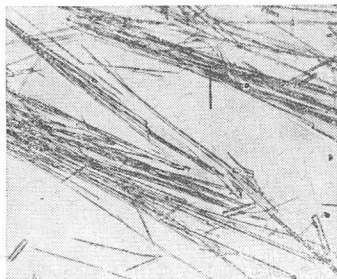


Рис. 3. Нитевидные монокристаллы муллита длиной 300—1000 мк и диаметром 0,5—1 мк ($\times 160$).

$100\text{—}120^\circ \text{C}$. Затем обжигают при температуре 800°C в течение 1—2 ч для удаления остатков графита.

На рис. 2 представлена графическая зависимость кристаллизации игольчатого муллита от состава и количества минерализатора.

Структура муллита также зависит от скорости охлаждения расплава: при скорости охлаждения $30\text{—}40^\circ$ в секунду образуются игольчатые кристаллы муллита длиной 300—1000 мк (рис. 3); при скорости охлаждения $14\text{—}15^\circ$ в

секунду — изометрические кристаллы (короткопризматической формы) (рис. 4).

Минерализаторами являются NaF, LiF и в определенной степени B_2O_3 . Однако наличие лития обуславливает присутствие посторонних соединений, образующихся в процессе плавки. Кроме того, литий, имеющий ионный радиус $0,60 \text{ \AA}$ [45], свободно внедряется в структурную решетку муллита. В ре-



Рис. 4. Изометрические кристаллы муллита ($\times 160$).

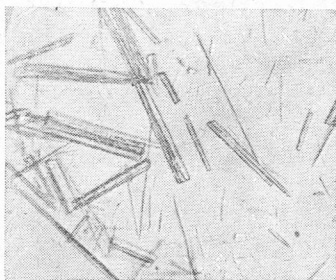


Рис. 5. Кристаллы муллита короткопризматической формы ($\times 160$).

зультате длина нитевидных кристаллов муллита не превышает $150\text{--}300 \text{ мк}$ при диаметре $2\text{--}3 \text{ мк}$ (рис. 5).

Химический состав нитевидных монокристаллов муллита следующий, %: SiO_2 — 20,31; Al_2O_3 — 74,62; Fe_2O_3 — 0,61; CaO — 0,40; MgO — 0,24; B_2O_3 — 0,85; K_2O — 0,15; Na_2O — 0,19; Li_2O — 2,62; итого — 99,99.

Исследования, направленные на получение нитевидных кристаллов муллита максимальной длины и минимального диаметра, показали, что оптимальной шихтой является шихта следующего состава: $2NaF \cdot 2B_2O_3 \cdot 15Al_2O_3 \cdot 18SiO_2$.

По сравнению с LiF введение в качестве минерализатора NaF обосновано следующими данными:

- 1) ионный радиус натрия составляет $0,98 \text{ \AA}$, что затрудняет внедрение натрия в кристаллическую решетку муллита;
- 2) летучесть натрия гораздо больше [45], что способствует удалению ионов натрия из расплава;
- 3) NaF не взаимодействует с SiO_2 .

Химический состав нитевидных монокристаллов муллита, полученных при введении минерализатора NaF, следующий, %: SiO_2 — 19,89; Al_2O_3 — 76,22; Fe_2O_3 — 0,08; CaO — 0,38; MgO — 0,09; B_2O_3 — 2,11; K_2O — следы; Na_2O — 0,38; п. п. п. — 0,15; итого — 99,22.

Химические, рентгеноструктурный и петрографический анализы подтвердили, что полученные кристаллы игольчатого габитуса представляют собой муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), сингония ромбическая.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ МУЛЛИТА

Нитевидные монокристаллы муллита химически стойки во всех кислотах, включая плавиковую при нормальной температуре и температуре кипения кислоты.

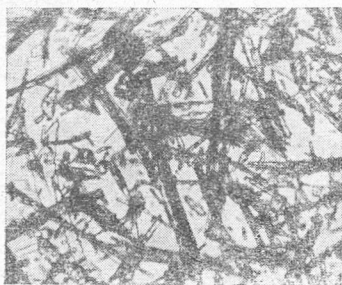
Монокристаллы игольчатого муллита устойчивы также и в щелочах при комнатной температуре. Нагрев нитевидных монокристаллов муллита в щелочах (NaOH, KOH) до $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$ сопровождается разрушением решетки муллита и образованием соответственно карнегиита и калеофелита [55].

Плотность нитевидных монокристаллов муллита, установленная пикнометрическим методом, составляет $3,12 \text{ г/см}^3$, огнеупорность — 1900°C .

В работе [16] описано исследование устойчивости нитевидного муллита при высоких температурах. Монокристаллы

муллита подвергались термической обработке при температуре 1000, 1200, 1400 и 1600°С в среде воздуха и в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) с выдержкой при каждой температуре в течение двух часов.

После каждой термообработки кристаллов муллита определялись оптические константы под микроскопом. В резуль-



а



б

Рис. 6. Микрофотографии нитевидных монокристаллов муллита после термической обработки в вакууме при 1400° (а) и 1600° (б) ($\times 160$).

тате исследования было установлено, что структура нитевидных монокристаллов муллита не изменяется при термообработке на воздухе до 1750°С (показатель преломления не меняется, форма кристаллов остается прежней).

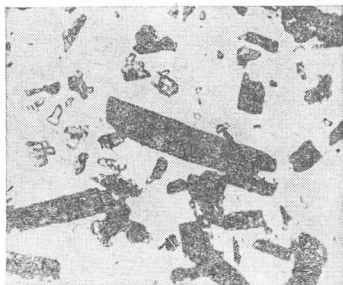
При термической обработке в вакууме выше 1300°С происходит изменение структуры муллита. В процессе обжига при 1400°С в вакууме наблюдается разложение муллита, в результате которого образуется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кристаллы которого имеют игольчатую форму. Микрофотографии нитевидных монокристаллов муллита после термической обработки в вакууме при 1400 и 1600°С соответственно приведены на рис. 6, а, б. При повышении температуры термо-

обработки до 1650°C (в вакууме) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ теряет игольчатую форму, образуя кристаллы изометрической формы (рис. 7, а, б).

Прочность при растяжении нитевидных монокристаллов муллита составляет $160\text{—}170\text{ кГ/мм}^2$, модуль упругости — $18\,000\text{—}20\,000\text{ кГ/мм}^2$



а



б

Рис. 7. Кристаллы муллита (а) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) после термической обработки при 1650°C в вакууме.

Петрографический анализ муллита. Средние размеры кристаллов муллита измерялись в прозрачных шлифах: для игольчатых кристаллов — $150\text{—}180\text{ мк}$ по длине и 3 мк и менее в диаметре; для призматических кристаллов — $100\text{—}120\text{ мк}$ по длине и $30\text{—}40\text{ мк}$ в диаметре.

По оптическим свойствам игольчатые и призматические кристаллы идентичны.

Сингония кристаллов ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; показатели преломления: $N_g = 1,642$; $N_p = 1,634$; двупреломление $0,008$. Угол $2v = 52^{\circ}$, следовательно, состав муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,55$; $b = 7,69$; $c = 5,77\text{ \AA}$.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ МУЛЛИТА

Усовершенствование способов получения композиций с оптимальной прочностью заключается в подборе подходящей матрицы и нитевидных монокристаллов и разработке технологии изготовления композиций.

Муллитовые волокна могут быть скомпонованы с фарфором, стеклом, керамикой и пластиками. При этом ударная прочность, например, стекла повышается на 60% по сравнению с обычным стеклом. Кроме того, введение незначительного количества вискерсов муллита (0,1—1%) в стекломассу служит стимулятором кристаллообразования в стекле: кристаллиты образуются вокруг вискерсов. Такая псевдокристаллическая структура обладает лучшими механическими и термическими свойствами, чем стекло.

При добавке в керамический шликер от 5 до 10% нитей муллита улучшаются прочностные характеристики керамики, удлиняется срок службы при высоких температурах.

С введением нитевидных кристаллов муллита в фарфоровые массы улучшаются диэлектрические свойства и сопротивление ударным нагрузкам последних.

Сопротивление термическим ударам нитридной керамики резко увеличивается при добавке вискерсов муллита.

Вискерсы муллита увеличивают также механическую прочность при высоких температурах и химическую стойкость металлов.

Эпоксидные смолы с муллитовыми вискерсами дают термостойкие и механически прочные материалы.

Введение муллитовых вискерсов в жаропрочные и термически устойчивые цементы и бетоны увеличивает механические свойства последних в 2—3 раза, при этом жаропрочность и другие основные характеристики не снижаются.

Ударопрочный фарфор. Твердый фарфор является незаменимым материалом в химическом машиностроении, так как фарфор устойчив против действия кислот на 90 %, против щелочей — на 60 %.

Механические свойства технического фарфора сравнимы со свойствами чугуна и обычной стали, причем сопротивление абразивному износу фарфоровых деталей намного превышает абразивную стойкость чугуна и стали. Однако низкая ударная прочность фарфора ограничивает его применение в технике.

Как известно обычный фарфор состоит из 25 % кварца, 25 % полевого шпата и 50 % каолина. При замене кварца нитевидными монокристаллами муллита был получен материал, отличающийся высокими техническими характеристиками [19].

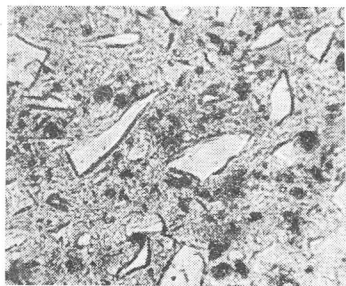
Свойства обычного фарфора и фарфора (ударопрочного), армированного нитевидными монокристаллами муллита, приведены в табл. 2. Состав материала следующий, % вес.: каолина — 50—60; полевого шпата — 20—30; муллита (иглы) — 10—20.

Таблица 2

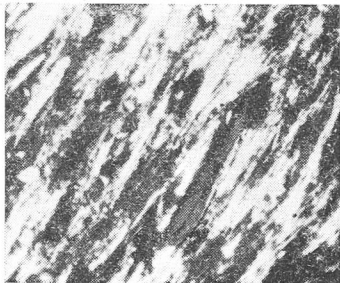
Свойства обычного и ударопрочного фарфоров

Показатель	Единица измерения	Фарфор	
		обычный	ударопрочный
Пористость	%	0,00	0,00
Прочность:			
при сжатии	кг/см ²	4000—5000	4000—5000
» ударе	кг·см/см ²	2,0	10,0
Химическая стойкость:			
в кислотах	%	99	99
в щелочах	%	60	99
Термостойкость (водяные теплосмены, 850°—10° С) . . .	Количество циклов	8	Более 50

Основное преимущество данного материала — высокая стойкость к ударным нагрузкам, превышающая стойкость обычного фарфора к ударным нагрузкам в три-четыре раза. Кроме того, замена окиси кремния на монокристаллы муллита повышает щелочеустойчивость полученного материала почти в два раза.



а



б

Рис. 8. Микроструктуры фарфора обычного (а) и армированного нитевидным муллитом (б) ($\times 160$).

Таким образом, полученный фарфор может быть использован в качестве конструкционного материала в машинах и установках, где присутствует агрессивная среда — кислота, щелочь — и рабочая температура доходит до 200°C .

Способ получения ударопрочного фарфора. Глинистое вещество в виде каолина и полевой шпат предварительно прокаливается при температуре $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, размалываются до размера $30\text{--}50\text{ мк}$, затем по рецепту добавляются совместно с монокристаллами муллита к расплаву парафина ($80\text{--}85^{\circ}\text{C}$), интенсивно размешиваются до полного усреднения и формуются в изделия заданных размеров под давлением $1\text{--}2\text{ ат}$. Парафин составляет в шликере $13\text{--}15\%$ сверх 100% шихты. Затем производится обжиг изделий

ном направлении структуру, в результате чего механические свойства его несколько отличаются от обычной керамики.

Основные свойства муллитовой керамики приведены ниже:

Плотность, $г/см^3$	3,0
Пористость, %	0,0
Водопоглощение, %	0,0
Химическая стойкость (потеря веса после 48 ч в кислотах HCl , H_2SO_4 и HNO_3), $г$	0,0
Прочность, $кг/см^2$:	
при сжатии	3860*
	1270
» изгибе	850*
	352
	22*
Прочность на удар, $кг \cdot см/см^2$	10

Как видно из анализа данных, муллитовая керамика имеет сравнительно высокую механическую прочность при сжатии и ударе при приложении нагрузки перпендикулярно расположению игольчатых кристаллов муллита. Кроме того, ее нулевая пористость и химическая стойкость придают ей ценные свойства для использования в качестве конструкционного материала в химическом машиностроении.

Разработка технологии создания армированных ситаллов.

В шихту муллитового состава (дисперсностью 1 $мм$) вводились нитевидные монокристаллы муллита (10—80%). Размер кристаллов муллита составлял по длине 150—600 $мк$, в диаметре 0,5—3 $мк$.

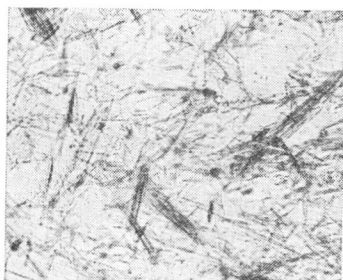
Шихту (табл. 3) получали мокрым смешиванием в спирте в корундовом смесителе. После сушки шихту подвергали горячему прессованию в графитовых формах ($d = 30$ $мм$, $l = 100$ $мм$).

* Над чертой приведены данные при нагружении перпендикулярно направлению волокна, а под чертой — данные при нагружении параллельно направлению волокна.

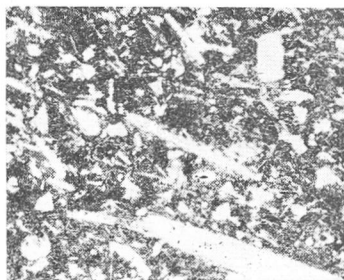
Таблица 3

Состав шихт

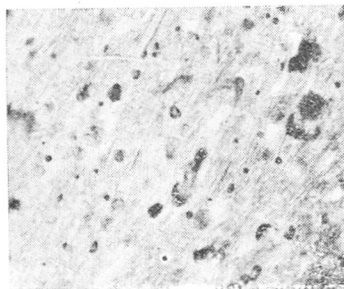
Маркировка шихты	Стекло %	Нитевидный муллит, %	Маркировка шихты	Стекло, %	Нитевидный муллит, %
1	90	10	5	40	60
2	80	20	6	30	70
3	60	40	7	20	80
4	50	50			



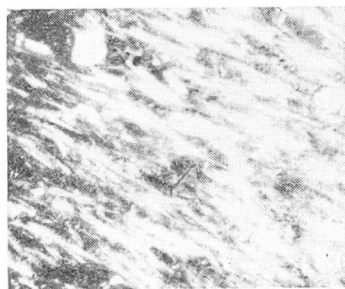
a



б



в



г

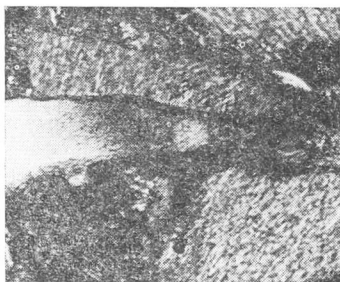
Режим прессования следующий:

Температура, °С	1300
Давление при максимальной температуре, кг/см^2	250
Время выдержки при максимальной температуре, мин.	30
Время подъема температуры до 1300°C , мин.	7—10

Материал вместе с формой медленно охлаждался до комнатной температуры. Были исследованы механическая прочность и фазовый состав полученных образцов.



д



е

Рис. 10. Микрофотографии стекла, содержащего различное количество нитевидного муллита ($\times 200$):

а — 10%; б — 20%; в — 40%; г — 50%; д — 70%, после горячего прессования в течение 30 мин при $t = 1300^\circ\text{C}$ и $p = 250 \text{ кг/см}^2$; е — 70%, после термической обработки в течение 2 ч при $t = 1300^\circ\text{C}$; ж — 80% после горячего прессования и термической обработки в течение 6 ч при $t = 1350^\circ\text{C}$.



ж

Для определения фазового состава готовились прозрачные шлифы, которые исследовались под микроскопом МИН-8.

Микрофотографии шлифов представлены на рис. 10, *а—ж*. На рис. 10, *а* приведена микрофотография состава № 1, содержащего 10% кристаллов нитевидного муллита. Как видно из микрофотографии, кристаллы игольчатого муллита распределены неравномерно, без определенной направленности.

Из рис. 10, *б* видно, что иглы муллита распределены неравномерно — снопами; имеет место образование вторичной кристаллической фазы — α -кристобалита.

Согласно рис. 10, *в* структура стекла, содержащего 40% нитевидного муллита, неомогенна.

Из рис. 10, *г* следует, что при 50% нитевидного муллита еще имеет место образование α -кристобалита и неравномерность структуры.

При сравнении микрофотографий рис. 10, *д, е* можно сделать вывод, что после отжига нитевидные кристаллы муллита имеют большую длину.

Из рис. 10, *ж* видно, что кристаллические нити муллита имеют максимальную длину, переплетаясь между собой. Такое строение обеспечивает повышение механической прочности образца.

Все полученные структуры были исследованы на механическую прочность при ударе, сжатии и при изгибе. Результаты испытаний приведены в табл. 4. Из анализа данных таблицы следует, что механическая прочность зависит от фазовой структуры материала.

При введении небольшого количества нитевидных монокристаллов муллита происходит выделение вторичной кристаллической фазы в виде α -кристобалита из стекольной матрицы, что снижает механическую прочность композиции.

С увеличением содержания кристаллов муллита несколько повышается механическая прочность стекла. Однако при

механических разрушениях трещины образуются на границе стекло — муллит, что свидетельствует о слабой адгезионной прочности.

Значительное увеличение механической прочности композиции наблюдается лишь при введении 70% кристаллов муллита (рис. 10, *д*, *е*). В этом случае стекольная матрица почти полностью пронизана кристаллами муллита. Стекло занимает лишь тонкие прослойки между снопами игл муллита.

После отжига влияние армирования игл муллитом сказывается особенно заметно. Механическая прочность возрастает почти втрое.

При наличии 80% нитевидных монокристаллов муллита (рис. 10, *ж*) стекло играет лишь роль цементирующих прослоек. В этом случае почти все сопротивление разрушению в матрице приходится на кристаллическую фазу — муллит.

Корунд, армированный нитевидными монокристаллами муллита. Высокая механическая прочность, абразивостойкость, огнеупорность, химическая инертность делают материалы на основе окиси алюминия незаменимыми в целом ряде отраслей промышленности [1, 3.]

Основным сырьем для высокоглиноземистых изделий служит технический глинозем, свойства которого приведены в табл. 5 и 6, физико-химические свойства высокоглиноземистых материалов приведены в табл. 7.

Таблица 4

Механические свойства полученных материалов

Марка шихты	Предел прочности		
	при ударе, $\text{кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	при сжатии, $\text{кг}/\text{см}^2$	при изгибе, $\text{кг}/\text{см}^2$
1	0,75	415	91
2	0,79	680	166
3	0,85	827	194
4	0,94	1280	228
5	1,25	1460	363
6	1,74	1650	492
6,а	3,87	5200	728
8	10,6	8400	790

Таблица 5

Химический состав технического глинозема и потери веса при обжиге [3]

Марка	Химический состав, %				Потери при прокаливании
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ C	
Г ₀₀	98,4	0,06	0,03	0,5	1,0
Г ₀	98,3	0,08	0,03	0,6	1,0
Г ₁	98,3	0,15	0,04	0,6	1,0
Г ₂	97,9	0,25	0,05	0,6	1,2
Г ₃	97,3	0,40	0,06	0,7	1,5
Г ₄	94,2	2,0	1,0	0,8	2,0

Таблица 6

Растворимость глинозема в кислотах и щелочах, % [3]

Температура обжига, °С	Кислота			Щелочь	
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
Необожженный	22,56	10,64	44,92	13,20	21,09
1100	3,58	2,72	14,08	3,0	—
1200	0,92	0,84	1,92	0,84	6,28
1450	0,54	0,54	0,40	—	6,08
1730	0,36	0,42	0,12	0,64	4,48

Из шихты, содержащей 93—98 % Al₂O₃ и 2—7 % нитрида бора, методом горячего прессования при давлении 70 кг/см² и температуре 1600—2000°С получают высокопрочный керамический материал [35]. Этот материал используется для изготовления высокопрочных подшипников, для валов механизмов печей, шарниров, причем детали из этого материала не требуют смазки и работают при высоких температурах.

Таблица 7

Характеристика высокоглиноземистой керамики [3]

Показатель	Содержание Al_2O_3 , % вес.			
	80	85	95	99
Плотность, г/см^3	3,35	3,45	3,65	3,85
Водопоглощение, %	0	0	0	0
Максимальная рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	—	1300	1650	1950
Коэффициент теплового расширения (при 200°C)	—	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—
Прочность, кг/см^2 :				
при сжатии	9500	15 000	19 000	25 000
» растяжении	900	1 300	1 900	24 600
Твердость по Моосу	8,5—9	9	9	9

Глинозем используют для изготовления керамических колец, которые применяются в качестве втулок. Благодаря высокой твердости подобные кольца обладают высоким сопротивлением абразивному износу, сохраняя прочность и форму до температуры 1500°C .

Кроме того, плазменным напылением из Al_2O_3 можно наносить покрытия толщиной 0,4—0,5 мм на стальные кольца; такие кольца имеют большую термостойкость по сравнению с керамическими.

При добавлении к Al_2O_3 2—4 % вес. вольфрама, 0,5—2 % вес. титана и 0—10 % вес. марганца в атмосфере водорода при 1250°C получают материал, обладающий высокими техническими характеристиками [36].

Этот материал используется в качестве деталей реактивных двигателей, насосов для перекачки жидкого кислорода, углерода и дымящей HNO_3 , камер для сжигания агрессивных материалов, фильер волочения, клапанов автоклавов.

На основе Al_2O_3 изготавливают уралитовые шары для шаровых мельниц. Их состав, % вес.: Al_2O_3 — не менее 75,9; SiO_2 — не более 18; TiO_2 — 0,6; Fe_2O_3 — 0,85; MgO — 1,9; CaO — 3,5; щелочей — 0,55.

Низкая термическая стойкость корунда не дает возможности применять изделия из него в высокотемпературных установках циклического действия, в связи с чем приходится использовать высокотемпературные дорогостоящие сплавы, стоимость которых еще более возрастает вследствие их низкого сопротивления коррозии и действию агрессивных газов и сред.

Увеличение термической стойкости корундовых изделий хотя бы в 3—5 раз даст значительный экономический эффект.

Вопросу повышения термической стойкости корунда посвящены работы ряда отечественных и зарубежных авторов [21, 27—30].

В работе [69] указано, что температурные трещины в корунде появляются при охлаждении от температуры 200°C . При охлаждении от низких температур трещины появляются лишь на поверхности, а при охлаждении от 600°C трещины распространяются внутрь образцов. При этом прочность начинает уменьшаться при охлаждении от 200° и выше, что совпадает с появлением трещины.

Появление трещин авторы указанной работы связывают с теплопроводностью прилегающего слоя охлаждающей среды к поверхности образца.

В зависимости от величины теплопроводности изменяется коэффициент пропорциональности A в уравнении термостойкости:

$$\sigma = AE\alpha\Delta T (1 - \nu),$$

где E — модуль Юнга;

α — коэффициент термического расширения;

ν — коэффициент Пуассона.

Для глиноземистой керамики при охлаждении в воде $A = 0,6$.

Лучшей термостойкостью обладают материалы с низким коэффициентом термического расширения и высоким значением отношения $\frac{\sigma_{432}}{E}$.

Г. В. Куколев и др. [21] для оценки термической стойкости предлагают следующую формулу:

$$R = \frac{\sigma}{\alpha E} = \frac{\varepsilon}{\alpha},$$

где σ — прочность материала при растяжении;

E — модуль упругости;

α — коэффициент термического расширения;

ε — деформация до разрушения.

Для неоднородных по строению огнеупоров вводится поправочный коэффициент, учитывающий пористость изделия или количество отошителя.

В работе [63] изложена теория возникновения трещин в керамических материалах под влиянием растягивающих и сжимающих напряжений, возникающих, главным образом, в результате нагрева и охлаждения.

Расчеты, сделанные на основе закона Гука, показывают, что для сильно обожженных алюмосиликатных огнеупоров (42—45 % Al_2O_3), имеющих $\sigma_{\text{разр}} \approx 80 \text{ кг/см}^2$ и модуль Юнга $250\,000 \text{ кг/см}^2$, трещины под влиянием растяжения (например, при охлаждении огнеупора) возникают уже при сокращении длины $\frac{\Delta l}{l} \approx 0,25 \text{ мм/м}$, что соответствует $\Delta T = 42^\circ$.

Вследствие того, что σ алюмосиликатных огнеупоров значительно больше $\sigma_{\text{разр}}$ (примерно в 6 раз), трещины должны появляться позднее, а именно при $\frac{\Delta l}{l} = 1,5 \text{ мм/м}$ или $\Delta T = 250^\circ$.

Хрупкое разрушение корундовой керамики может быть межкристаллитным, т. е. проходить по границам зерен, и транскристаллитным, при котором трещина в равной мере захватывает зерна и связку [30]. Керамическим материалам в зависимости от прочности связи зерен, наличия или отсутствия стекловидной пленки свойственно межкристаллитное и транскристаллитное разрушение. Причем распространение трещины в пределах одного кристалла в поликристаллическом теле осуществляется легче, чем через границы.

Таким образом, чем меньше расстояние, по которому трещина проходит по единообразно ориентированным плоскостям скола, т. е. чем меньше размер кристаллов в поликристаллическом теле, тем больше должно быть сопротивление тела хрупкому разрушению, а следовательно, и тем выше его прочность. По мере увеличения размера зерен число препятствий в виде границ зерен уменьшается и прочность снижается. Этим и объясняется повышение прочности огнеупорной керамики при переходе от крупнозернистых к тонкозернистым структурам.

На прочность тела влияет кристаллическая структура самого материала. Так, образцы из корунда с гексагональной структурой прочнее образцов из материалов с кубической решеткой. В кристаллах кубической структуры скольжение происходит в четырех направлениях, а в направлениях, параллельных плоскостям скольжения, наблюдается распространение трещин. Из этого следует, что в поликристаллическом теле, сложенном из кристаллов с кубической решеткой, изменение ориентировки плоскости скола на границе зерен препятствует распространению трещины в значительно меньшей степени, чем в случае гексагональной структуры.

Таким образом, прочность поликристаллических тел можно изменять сочетанием структур различных сингоний. При этом, конечно, необходим такой подбор структур, чтобы на границах не возникали большие напряжения в результате различия

коэффициентов термического расширения. В противном случае повышенные напряжения на границах зерен могут привести к разрушению материала при сравнительно малом внешнем нагружении.

В работе [51] указано, что прочность материала на изгиб, а следовательно, и термическую стойкость можно увеличить за счет введения волокнистых анизотропных кристаллов типа трихитов, например $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ и MgO .

Разработанный в Институте проблем материаловедения АН УССР способ получения [31] нитевидных монокристаллов муллита дает возможность использовать последние в качестве армирующего элемента для корундовой керамики с целью увеличения ее термостойкости.

Известны работы по созданию муллито-корундовых [23] и цирконо-муллитовых [22] огнеупоров.

В указанных материалах муллит получали в процессе обжига шихты определенного состава. В этом случае направленность и форма кристаллов муллита не регулируются. Такое упрочнение не дает значительного эффекта, так как образуется зачастую муллит короткопризматической формы.

Армирующими свойствами обладает только игольчатый муллит [42].

Кристаллы муллита короткопризматической формы не обладают армирующими свойствами, что способствует более полному структурному обособлению стекловидной фазы от кристаллической. Это, в свою очередь, также влияет на снижение огнеупорности и механической прочности материалов.

Известны работы по упрочнению стекла кристаллами муллита Al_2O_3 и ThO_2 [52, 53, 65]. Однако авторами указанных работ не были достигнуты желаемые результаты в связи с несмачиваемостью кристаллов муллита стеклом.

Было установлено, что при отсутствии химической реакции между муллитом и стеклом нельзя получить высокую

механическую прочность, так как отсутствует межфазовая прослойка, обуславливающая адгезионную прочность.

Керамическую массу можно упрочнить кристаллами муллита, синтезированными в процессе обжига шихты при добавке соответствующих минерализаторов. В результате в глине исчезает кристобалитовый эффект ($100\text{—}300^\circ\text{C}$), при этом увеличивается термостойкость изделия [13].

Все перечисленные работы по упрочнению керамики муллитом, получаемым в процессе обжига шихт соответствующего состава, не привели к высоким результатам, так как при образовании муллита происходит разрыхление структуры за счет расширения материала. Это расширение обуславливается уменьшением плотности вновь образующегося муллита (плотность $\text{—}3\text{ г/см}^3$) из смеси с большей суммарной плотностью (Al_2O_3 и SiO_2).

Существует и другой путь получения муллитовой керамики — введение в шихту размолотого спекшегося брикета муллитового состава. Однако этим путем также нельзя получить материал с высокой прочностью, так как в спекшемся муллитовом брикете обязательно присутствует $10\text{—}25\%$ стекла, которое резко снижает прочностные характеристики.

Наиболее рациональным методом упрочнения керамики является введение нитевидных монокристаллов муллита, синтезированных заранее. В этом случае нитевидные монокристаллы муллита не имеют примесей стекла и располагаются ориентировочно в зависимости от технологии изготовления изделия. Кроме того, нитевидные монокристаллы муллита обладают более высокими техническими характеристиками по сравнению с муллитовым спеком (табл. 8).

При сочетании корундовой керамики с нитевидными монокристаллами муллита можно получить корунд с повышенной термической стойкостью.

С введением в матрицу из корунда волокнистого наполнителя $10\text{—}30\%$ вес. в виде нитевидных монокристаллов

Некоторые свойства нитевидных монокристаллов муллита и муллитового спека

Показатель	Муллитовый спек	Нитевидные монокристаллы
Показатели преломления:		
N_d	1,654	1,654
N_p	1,642	1,642
Двупреломление	—	0,008
Угол 2σ	45—50	52
Постоянные решетки $\overset{\circ}{\text{Å}}$:		
a	7,55	7,55
b	7,69	7,69
c	5,77	5,77
Размеры кристаллов, мк:		
длина	До 7000	350—1000
поперечник	200	<3
Плотность, г/см ³	3,05	3,10
Температура плавления, °С	1820	1900±20
Предел прочности при растяжении, кг/мм ²	10,5	170,0

муллита получен термостойкий огнеупорный корунд. Его стойкость к термическим ударам превышает стойкость обычного корунда в 50—100 раз, при этом прочностные характеристики не снижаются*.

Микроструктура армированного корунда приведена на рис. 11.

Полученный корунд можно использовать в качестве высокотемпературного конструкционного материала, способного выдерживать резкие теплосмены без разрушения.

* Работа выполнена инж. Михащуком Е. П.

Нитриды, армированные нитевидным муллито. Одним из новых высокоогнеупорных материалов являются материалы на основе нитридов металлов. Особенно ценны в этом плане огнеупоры из нитрида алюминия AlN [38—41], нитрида кремния Si_3N_4 [38] и нитрида бора BN [37, 38]. Однако все они имеют общий недостаток: низкую термическую стойкость.



Рис. 11. Микроструктура корунда, армированного нитевидным муллито ($\times 200$).

Авторами совместно с инж. Т. И. Гайовой проведены работы по армированию нитридных огнеупоров нитевидными монокристаллами муллита. При этом получены огнеупорные материалы, отличающиеся высоким сопротивлением термическим ударам.

Нитрид алюминия, армированный нитевидными монокристаллами муллита. Порошок нитрида алюминия дисперсностью 0,1 мм смешивался с нитевидными монокристаллами

муллита в соотношении 80 : 20 соответственно. Полученная шихта подвергалась горячему прессованию в графитовой пресс-форме при температуре $1750^\circ C$, давлении 250 кг/см^2 в течение 20 мин.

Полученный материал исследовался на химическую стойкость, механическую прочность и сопротивление термическим ударам. Результаты испытаний приведены в табл. 9. Для сравнения в тех же условиях были получены образцы из нитрида алюминия, которые исследовались по той же методике. При сопоставлении технических показателей полученных материалов выявляется преимущество нитрида алюминия, армированного нитевидными монокристаллами муллита, перед обычным.

Таблица 9

Технические характеристики полученного нитрида алюминия обычного и армированного

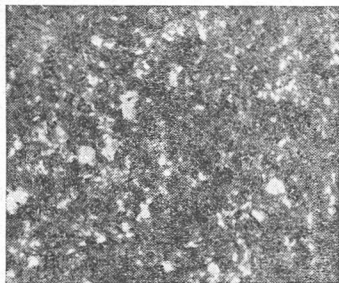
Показатель	Размерность	Нитрид алюминия	
		обычный	армированный
Плотность	г/см ³	3,05	3,71
Пористость	%	29,6	29,0
Химическая стойкость (потеря веса в течение 48 ч):	%		
в HCl (конц.)		0	0
в H ₂ SO ₄ (конц.) . . .		0	0
Прочность:			
при сжатии	кг/см ²	835	2500
» ударе	кг · см/см ²	20	26
Термостойкость (водяные теплосмены 850—10° С) . . .	Количество циклов	9	>500

Для изучения причин большой разности между сопротивлениями термическим ударам нитрида алюминия обычного и армированного были исследованы микрошлифы (рис. 12, а, б). Из микрофотографий (рис. 12, б) видно, что температурные трещины, возникающие в результате резких теплосмен, локализуются нитевидными монокристаллами муллита (светлые полосы). При этом потеря механической прочности (после 400 теплосмен) составляет не более 25 %.

Кроме указанных испытаний, было проведено исследование полученного материала на устойчивость к окислению при высоких температурах. С этой целью образцы подвергались нагреву при 1200° С в течение 4 ч (среда — воздух). При этом изменения веса образцов не наблюдалось. Проведенные исследования позволяют считать, что нитрид алюминия, армированный нитевидными монокристаллами муллита, может

широко применяться в качестве высокотемпературного материала.

Химическая инертность, высокая стойкость к термическим ударам позволят использовать его для футеровки высокотемпературных установок, работающих в агрессивных средах, при наличии резких теплосмен и значительных механических нагрузок.



а



б

Рис. 12. Микроструктуры нитрида алюминия обычного (а) и армированного нитевидным муллитом (б) ($\times 200$).

Нитрид кремния, армированный нитевидными монокристаллами муллита. Нитрид кремния является сравнительно новым огнеупорным материалом, обладающим высокими техническими характеристиками. Однако, наряду с огнеупорностью и химической инертностью, он имеет весьма существенный недостаток — относительно низкую термическую устойчивость.

Полученный материал отличается тем, что в матрицу из нитрида кремния введен волокнистый наполнитель в виде нитевидных монокристаллов муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Материал взят в составе: нитрид кремния — 80 %, нитевидный муллит 20 % вес.

Основное преимущество данного материала заключается в его повышенной стойкости к термическим ударам, превышающей стойкость обычного нитрида в 6—7 раз, причем механическая прочность полученного материала после 200 теплосмен снижается лишь на 10—20 %.

Некоторые свойства материала в сравнении с нитридом кремния приведены в табл. 10.

Таблица 10

Технические характеристики нитрида кремния обычного и армированного

Показатель	Размерность	Нитрид кремния	
		обычный	армированный
Объемный вес	$г/см^3$	1,98	2,84
Пористость	%	16	10
Предел прочности:			
при сжатии	$кг/см^2$	400	900
» ударе	$кг \cdot см/см^2$	7,7	20
Химическая стойкость			
(потеря веса в течение 48 ч):	%		
в HCl		0	0
в H_2SO_4		0	0
в HNO_3		0	0
Термостойкость (водяные теплосмены 845—10° С) . . .	Количество циклов	90	>400

Порошок Si_3N_4 (80 %) смешивается с нитевидными монокристаллами муллита (20 %) (сухое смешивание). Полученная шихта формуется методом горячего прессования в графитовой пресс-форме по следующему режиму: температура — 1600°С, давление при максимальной температуре — 150 $кг/см^2$, выдержка при максимальной температуре — 15—20 мин.

Нитрид кремния с волокнистым наполнителем в виде нитевидных монокристаллов муллита может быть использован в качестве конструкционного материала, способного работать при высоких температурах (до 2000°C), механических нагрузках (до 900 кг/см^2), в агрессивных средах и при наличии термических ударов.

Нитрид бора, армированный нитевидными монокристаллами муллита. Нитрид бора, часто называемый «белым графитом», имеет высокую температуру плавления (3000°C), вследствие чего он используется в производстве огнеупорных тиглей. Однако пластичность нитрида бора затрудняет получение компактного прочного материала при горячем прессовании (изделия расслаиваются). Кроме того, термическая стойкость изделий из нитрида бора невысокая.

При введении в шихту из мелкодисперсного порошка нитрида бора определенного количества нитевидного муллита значительно улучшаются условия прессования (исключается расслаивание) и повышается термостойкость изделий.

Оптимальные результаты получены при введении 35—50% нитевидных монокристаллов муллита в исходную шихту. Изделия получали методом горячего прессования по следующему режиму: температура прессования— 1750°C , давление при максимальной температуре— 250 кг/см^2 , выдержка—15—20 мин.

Технические характеристики полученного материала приведены в табл. 11. Особенный интерес представляет сопротивление ударным нагрузкам, превышающее сопротивление нитрида бора в 50 раз. Последнее обстоятельство объясняется армирующим действием нитевидных кристаллов муллита, образующих каркас прочности.

Не менее ценным преимуществом является и повышение сопротивления к термическим ударам (более чем в 5 раз).

Очевидно природа повышения стойкости к ударным и термическим нагрузкам одна: волокна муллита локализуют возникающие трещины разрушения.

Технические характеристики нитрида бора обычного и армированного

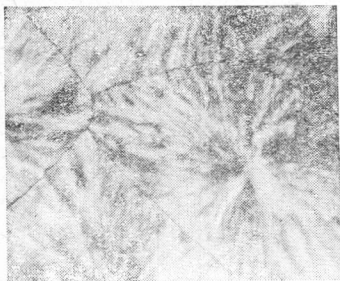
Показатель	Размерность	Нитрид бора	
		обычный	армированный
Плотность	г/см ³	2,25	2,67
Пористость	%	29,0	21,4
Предел прочности:			
при сжатии	кг/см ²	45	678
» ударе	кг · см/см ²	1,8	49
Термостойкость (воздушные теплосмены, 1200—20°) . . .	Количество циклов	12	>46

Материал на основе полиформальдегида, наполненного нитевидными монокристаллами муллита. Проведено исследование влияния наполнителя в виде нитевидных монокристаллов муллита на свойства и надмолекулярную структуру полиформальдегида марки А с молекулярным весом $6,5 \cdot 10^{4*}$. Длина кристаллов муллита составляла 100 — 150 мк, диаметр — 3 — 4 мк. Концентрация наполнителя — муллита — изменялась от 0,1 до 60% вес. [43].

Порошок полиформальдегида смешивали с нитевидным муллитом, из смеси прессовали образцы. Скорость охлаждения расплава полиформальдегида составляла 2 град/мин. Температура прессования и давление были постоянны и составляли соответственно 190°С и 1200 кг/см². Время выдержки при температуре прессования — 20 мин. Охлаждение производилось под давлением.

* Работа выполнена инж. В. П. Гордиенко.

Характер надмолекулярной структуры определялся при помощи металлографического микроскопа МИМ-8М. Для этого спрессованные по описанному режиму пленки толщиной 100 мк травились в парах серной кислоты и исследовались в отраженном свете.



a



б

Рис. 13. Микроструктуры полиформальдегида обычного (*a*) и наполненного нитевидным муллитом (*б*) ($\times 200$).

Для выяснения влияния наполнителей на механические свойства полиформальдегида определяли твердость образцов, их износостойкость и предел прочности при сжатии.

На рис. 13, *a*, *б*, представлены микрофотографии структур чистого и наполненного полиформальдегида.

Чистый полиформальдегид имеет структуру, состоящую из отдельных довольно крупных сферолитов волокнистого строения с четкими границами раздела (рис. 13, *a*).

Введение анизотропных кристаллов муллита приводит к измельчению и «сшиванию» сферолитов с образованием «сферолитных сростков» (в ряде случаев без четких границ раздела), центрами кристаллизации у которых служат края анизотропных частиц (рис. 13, *б*).

По-видимому, такая кристаллизация объясняется влиянием силовых полей концентрирующихся на концах иглообразных кристаллов муллита.

Изменение надмолекулярной структуры полиформальдегида оказывает существенное влияние на механические свойства полимера. Это подтверждается исследованием механических свойств полиформальдегида.

На рис. 13, б приведена зависимость твердости полиформальдегида от содержания наполнителя. Как видно из рисунка, максимальное значение твердости соответствует 3%-ному содержанию нитевидного муллита. С дальнейшим увеличением содержания муллита твердость снижается до 10%, а затем изменяется незначительно вплоть до высоконаполненных композиций.

Влияние наполнителя на износостойкость приведено на рис. 14, б. Зависимость получена при трении материалов о стальной диск, скорость вращения которого составляла 30 000 об/мин. Как видно из рисунка, повышение износостойкости происходит только при небольшом содержании наполнителя.

Величина предела прочности при сжатии также увеличивается при незначительных (3%) добавках нитевидного муллита (рис. 14, в).

Таким образом, механические свойства полиформальдегида ухудшаются в области малых количеств добавок муллита (0,5 — 1%).

Снижение механической прочности при увеличении количества наполнителя объясняется агрегированием нитевидных кристаллов муллита.

Фторопласт, армированный нитевидными монокристаллами муллита. На основе фторопласта-4 в Институте проблем материаловедения АН УССР совместно с Институтом химии высокомолекулярных соединений АН УССР разработан самосмазывающийся антифрикционный материал.

Следует отметить, что введение нитевидных монокристаллов муллита устраняет основной недостаток фторопласта — его гладотекучесть. Так, при испытании на разрыв относительное удлинение материала составило 24, 13 %, в то время относительное удлинение чистого фторопласта в тех же условиях — 250 — 500 %.

Кроме того, в условиях абляции покрытие из фторопласта, армированного стекловолокнами, разрушается быстрее вследствие растворения стекловолокна выделяющимися фторидами. Полученный материал имеет повышенную прочность, так как нитевидные монокристаллы муллита не растворимы в плавиковой кислоте.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЯ, АРМИРОВАННОГО НИТЕВИДНЫМИ МОНОКРИСТАЛЛАМИ МУЛЛИТА

Армирование металлов волокнами оказалось одним из наиболее перспективных методов увеличения удельной прочности как при комнатной, так и при повышенной температуре.

В настоящее время применяется в основном три типа армирующих волокон:

- 1) металлическая высокопрочная проволока (вольфрамовая, молибденовая, стальная и др.);
- 2) различные керамические поликристаллические нити;
- 3) нитевидные кристаллы.

Наиболее детально изучено армирование металлов металлической проволокой. Однако композиционные материалы такого типа следует рассматривать как модельные, на которых весьма удобно изучать свойства армированных материалов. В новых областях техники они вряд ли найдут широкое применение, так как использование вольфрама и молиб-

дена ведет к значительному увеличению веса, не всегда компенсируемого соответствующим повышением прочности.

Безусловно, для армирования металлов наиболее перспективно применение нитевидных кристаллов, обладающих малой плотностью и прочностью, близкой к теоретической. К таким волокнам следует отнести, в первую очередь, волокна окиси алюминия, бора, графита. Однако практическое применение их затруднено по целому ряду причин, главными из которых являются дороговизна и трудность получения в массовом масштабе.

Нитевидные кристаллы муллита лишены этого недостатка и их можно производить в достаточно больших количествах по разработанному авторами методу [31].

Сочетание никелевой матрицы с керамическими волокнами позволяет соединить такие характеристики, как пластичность и коррозионную стойкость с высокой прочностью и малой ползучестью при повышенных температурах.

В описанных ниже исследованиях* были определены оптимальные технологические варианты получения композиционных материалов на основе металлов, армированных нитевидными кристаллами муллита.

Для получения высокой прочности необходимо, чтобы нитевидные кристаллы в процессе введения их в матрицу и приготовления композиционного материала не утрачивали свою форму. Этого условия недостаточно. Кроме определенного отношения длины к диаметру, требуется высокая прочность самих волокон, пластичность матрицы, достаточная прочность связи на границе раздела между матрицей и волокном, ориентация волокон и др.

Пока не установлено точно, каким должно быть максимальное отношение длины волокна к диаметру, чтобы волокна полностью воспринимали нагрузку.

* Работа выполнена инж. Л. И. Тучинским.

с плотностью, близкой к теоретической. Смесь (Ni — 15% об. муллита) смешивали с парафином, растворенным в бензине (2% парафина по отношению к весу смеси), высушивали на водяной бане при температуре 80—90 °С и прессовали в матрице под давлением 2000 кГ/см². Брикеты размером 50 × 10 × 6 мм помещали в трубчатую печь с молибденовым нагревателем и выдерживали 5 мин при температуре 1200—1300 °С в среде водорода. При этом парафин улетучивался. Затем образцы быстро переносили в матрицу и наносили удар по пуансону. Опыты проводились на копре с грузом в 45 кГ. Удельная работа пресса изменялась от 12 до 45 кГ · м/см². Образования α-Al₂O₃ не наблюдалось, однако, как и в случае схемы прессование — спекание, «усы» муллита сильно измельчались, что должно отрицательно сказаться на свойствах композиции.

По третьей схеме смесь из Ni и 15% об. муллита прессовали в графитовой пресс-форме по следующей технологии: нагрев в индукторе в течение 5—10 мин, выдержка под давлением при температуре прессования, охлаждение под давлением до температуры 450—500 °С, охлаждение без давления до комнатной температуры [24].

Была принята схема одностороннего просеивания, температура изменялась в интервале 900 — 1400 °С, давление от 100 до 500 кГ/см², выдержка под давлением — от 15 до 60 мин.

Как показали опыты, «усы» муллита при давлениях 100—150 кГ/см² сохраняют игольчатую форму, основная масса их (70—80%) имеет отношение $l_k/d = 20 \div 30$, остальные иглы имеют отношение $l_k/d = 5 \div 10$. Давление больше 150 кГ/см² приводит к разрушению нитевидных кристаллов. Малая пористость получается при давлении 150 кГ/см², температуре 1300—1400 °С и выдержке при этих условиях в течение 30 мин.

Однако при температуре 1400 °С появляется в незначительном количестве α-Al₂O₃ (1—2%), при 1300 °С количе-

ство α -фазы составляет 0,5—1%. Поэтому оптимальным режимом горячего прессования для получения композиции с плотностью, близкой к теоретической и сохраняющей необходимое отношение l_k/d «усов», следует считать давление 150 кг/см², температуру 1300°С, выдержку — 30 мин (увеличение выдержки более 30 мин практически не приводит к уменьшению пористости).

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Из рассмотренных методов получения никеля, армированного хаотически распределенными «усами» муллита, метод пропитки не пригоден из-за отсутствия смешивания между никелем и муллитом и превращения игольчатого муллита в α -Al₂O₃ изометрической формы. Методы же прессования приводят к значительному измельчению нитевидных кристаллов, что отрицательно сказывается на свойствах композиции.

2. Горячее прессование позволяет получить материал с плотностью, близкой к теоретической, сохраняя при этом необходимое отношение длины «усов» к их диаметру.

3. Получена зависимость пористости композиции из никеля и 15% об. нитевидных кристаллов муллита от режима горячего прессования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамсон И. Д. Керамика для авиационных изделий. М., Оборониздат, 1963.
2. Андреевская Г. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., «Наука», 1966.
3. Алентьев А. А., Грошева В. М. Конструкционная керамика. Киев, «Техніка», 1966.
4. Асланова М. С. — В сб. «Стеклообразное состояние». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, 87—91.
5. Белюстин А. А. Зав. лаб. 1961, № 11, 1353.
6. Будников П. П., Кушаковский В. И. ЖПХ, 1962, 35, № 10, 2146.
7. Будников П. П., Мchedов-Петросян О. П. ДАН СССР, 1960, 134, № 2, 349.

8. Будников П. П., Сандулов А. Б. ЖВХО им. Менделеева, 1965, X, № 5, 506.
9. Будников П. П. и др. Технология керамики и огнеупоров. М., Госстройиздат, 1962.
10. Берри Кеннет. Пат. США, № 3104943, 24.09.63.
11. Воронин Н. И. и др. «Огнеупоры». 1959, № 6, 48.
12. Волокнистые композиционные материалы. М., «Мир», 1967.
13. Госин П. Д. «Строительные материалы». 1967, № 12, 51.
14. Гончаров В. В. и др. — В сб.: «Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупоров». М. Вып. 35, 85. 1963.
15. Грошева В. М. и др. «Огнеупоры». 1967, № 9, 55.
16. Грошева В. М. и др. «Стекло и керамика». 1968, № 3, 10.
17. Дир У. А. и др. Породообразующие минералы. Т. 1. М., «Мир», 1965.
18. Дюровиц С. Кристаллография. 1962. 7, Вып. 3, 339.
19. Ильченко А. И., Грошева В. М. «Легка промисловість». 1967, № 6, 28.
20. Каролл-Порчинский У. Материалы будущего. М., «Химия», 1967.
21. Куколев Г. В. и др. «Огнеупоры» 1969, № 2.
22. Китайгородский И. И. «Стекло и керамика». 1959, № 10, № 12.
23. Кроль Е. Б., Полубояриков Д. И. — В сб.: «Труды НИИ-стройкерамика». Вып. 24. М., Госстройиздат, 1964, 105.
24. Карпинос Д. М. и др. «Порошковая металлургия». 1965, № 5, 31.
25. Кинджери В. Д. Введение в керамику. М., Госстройиздат, 1967.
26. Назаренко М. Ф., Свириденко В. А. Вестник АН Каз. ССР. 1953.
27. Немец И. И., Куколев Г. В. «Огнеупоры». 1969, № 4.
28. Орлова И. Г., Наценко А. И. Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы». 1967, 3, № 7.
29. Орлова И. Г. — В сб.: «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». Вып. 8. М., 1965.
30. Пашенко А. А., Грошева В. М. «Химическая промышленность». 1966, № 3.
31. Панасевич В. М., Грошева В. М. «Стекло и керамика». 1969, № 3.
32. Полубояринов Д. И. — В сб. «Физико-химические основы керамики». М., Промстройиздат, 1956.
33. Пат. Франции, № 1419728, 25.10.65.
34. Пат. Японии, № 21884, 14.02.61.
35. Пат. ФРГ, № 752981, 2.02.58.

36. Пат. Японии, № 19570, 17.10.61.
37. Пат. США, № 2810182, 22.10.57.
38. Самсонов Г. В. Химия и физика нитридов. К., «Наукова думка», 1968.
39. Самсонов Г. В., Дубовик Т. В. «Цветные металлы», 1962, № 3, 56.
40. Самсонов Г. В., Репкин Ю. Д. «Порошковая металлургия». 1963, № 5, 68.
41. Самсонов Г. В., Плоткин С. Я. «Вестник машиностроения». 1959, № 5, 53.
42. Стрелов К. К., Райченко Т. Ф. «Огнеупоры». 1961, № 9, 431.
43. Соломко В. П. и др. Физико-химическая механика материалов. 1968, № 3, 259.
44. Тресвятский С. Г. и др. Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы». 1968, № 12.
45. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. К., «Наукова думка», 1965.
46. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1967, 46, № 7, 617.
47. Brenner S. S. J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5308.
48. Babler. Ceram. Ind. 1955, 64, № 3, 70.
49. Crandall. J. Amer. Ceram. Soc. 1957, 40, № 10.
50. Drom C. M. J. Appl. Phys. 1965, 35, № 3, 824.
51. Davidge R. W. Bull. Soc. Franc. Ceram., 1966, № 72, 61.
52. Fulrath R. M. J. Amer. Ceram. Soc. 1959, 42, № 9.
53. Grossman L. N. J. Amer. Ceram. Soc. 1961, 44, № 11.
54. Gelsdorf G. u. a. Arch. Eisenhütten. 1956, 27, № 12.
55. Gelsdorf G. u. a. Arch. Eisenhütten. 1958, 29, № 8, 543.
56. Hausson R. P. Chalmers tekn. högshob. hogde. 1955, № 166, 1—30.
57. Keller Z. Amer. Mineralogist. 1962, 47, № 12, 156.
58. Kelly A. Mech. and Phys. Solids. 1966, 14, № 4, 174.
59. Kienon S. Tohind—Zta. 1959, 83, № 12, 275.
60. Kindery V. D. J. Amer. Ceram. Soc. 1955, 38, № 1.
61. Lefort Y. Bull. Soc. Trans. Ceram. 1952, № 3.
62. Lefort Y. J. Amer. Ceram. Soc. 1953, № 6.
63. Lefort Y. Ind Ceram. 1968, № 604, 97.
64. Muller-Hesse U. Sprech. Keram. Glass. Email. 1960, 93, № 6, 147.
65. Kerry L. S. J. Amer. Ceram. Soc. 1962, 45, № 4.
66. Swiecki—Zbigniew. Przegl. Electrochem. 1965, 31, № 10, 11.
67. Smitt. Tr. Brit. Ceram. Soc. 1955, 54, № 5.
68. Turgo G. Compt. Rend. Acad. Sci. 1962, 263, № 10, 1169.
69. Tappan G. Tran. Ceram. Soc. 1967, 66, № 8, 405.
70. Williams S. C. a. o. J. Amer. Ceram. Soc. 1963, 46, № 4, 161.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Теоретические основы упрочнения волокнами	5
Получение нитевидных монокристаллов муллита	10
Исследование свойств нитевидных монокристаллов муллита	18
Конструкционные материалы на основе нитевидных монокристаллов муллита	21
Разработка технологии получения никеля, армированного нитевидными монокристаллами муллита	48
Литература	53

*Виктория Михайловна ГРОШЕВА, канд. техн. наук,
Дмитрий Моисеевич КАРПИНОС, канд. техн. наук,
Валентин Михайлович ПАНАСЕВИЧ, инж.*

СИНТЕТИЧЕСКИЙ МУЛЛИТ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Редактор издательства инж. *Л. Б. Легкобыт*
Обложка художника *П. И. Рымкевича*
Художественный редактор *А. П. Валькович*
Технический редактор *С. В. Новик*
Корректор *Ж. А. Вильшанская*

Сдано в набор 25. VI 1970 г. Подписано к печати 24. XI 1970 г.
Формат бумаги 70×108¹/₃₂. Объем: 1,75 физ. л., 2,45
усл. л., 2,443 уч.-изд. л. Тираж 1500. БФ 00825. Цена 16 коп.
Зак. 1-126.

Издательство «Техніка», Киев, 4, Пушкинская, 28.

Отпечатано с матриц Книжной фабрики им. М. В. Фрунзе Комитета по печати при Совете Министров УССР. Харьков, Донец-Захаржевская, 6/8 на Типоофсетной фабрике «Коммунист» Комитета по печати при Совете Министров УССР, Харьков, Энгельса, 11.

16 коп.

Б7
8740

