

П. В. Дякин¹, д. т. н. Ю. Е. Пивинский² (✉), А. Ю. Колобов³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

³ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66]:001.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 3*

Охарактеризованы реологические свойства как исходной (базовой) ВКВС боксита композиционного состава, так и с содержанием 15 % SiC, а также с добавками 1 и 2 % Si. Изучено влияние добавки металлического кремния, понижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. Установлено, что в интервале температур обжига 1300–1400 °С при снижении открытой пористости до 2,7 и 1,6 % материалов, содержащих добавку Si, замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si. Анализ дилатометрических исследований показал, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

Ключевые слова: ВКВС, китайский боксит, карбид кремния, дилатометрические исследования, муллитизация, коэффициент окисления $K_{\text{ок}}$.

Актуальность исследований в области производства и применения огнеупорных и керамических материалов на основе или содержащих SiC обусловлена улучшенными эксплуатационными характеристиками этих материалов [1–5]. Специфическая особенность материалов, содержащих SiC, заключается в его способности к окислению до SiO_2 , что значительно ухудшает их свойства. Поэтому в этом направлении проводятся широкие исследования [2, 6–11].

Как показано на примере высокоглиноземистых материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава с преимущественным содержанием боксита и дополнительным содержанием высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС), а в ряде случаев корунда, плавленого бокситокорунда и реактивного глинозема, важную информацию о процессах их спекания

и муллитизации можно получить при исследованиях с применением высокотемпературного дилатометра [12–15]. Проведены дилатометрические исследования образцов материала, содержащих SiC в количестве 10, 15 и 30 %. Изучено также влияние температуры обжига с изотермической выдержкой 5 ч в интервале 1000–1400 °С на некоторые свойства материалов.

ИСХОДНЫЕ СОСТАВЫ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ВКВС И ОТЛИВОК НА ИХ ОСНОВЕ

Основные исследования в настоящей работе проведены на образцах в виде отливок-балочек размерами 10×10×80 мм, полученных на основе ВКВС боксита марки Rota-HD, содержащей также 11 % ВДКС [16], и дополнительно содержащих 15 % SiC. Интегральное и дифференциальное распределение частиц твердой фазы ВКВС боксита и полифракционного SiC показано на рис. 1. Дисперсный состав твердой фазы ВКВС боксита характеризуется $d_m = 7,7$ мкм, содержанием частиц размерами менее 1 мкм 15 % и менее 5 мкм 42 % (см. рис. 1, а). При этом дисперсный состав ВКВС боксита имеет достаточно высокий коэффициент полидисперсности частиц ($K_n = K_{80}/K_{20} = 16$), что позволяет получать отливки с пониженной пористостью [17, 18]. Зерновой состав SiC (см. рис. 1, б) представлен бимодальным распределением, первый интервал характеризуется частицами размера

* Продолжение. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» в № 3 и 5 за 2018 г. соответственно.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

ми 3–40 мкм, второй — размерами 50–100 мкм; $d_m = 27,4$ мкм, $K_n = 4,6$. В процессе dilatометрических исследований образцов использовали также составы с другой дисперсностью SiC.

Кроме того, изучены образцы более сложного состава с содержанием не только 15 % SiC, но и 1 и 2 % высокодисперсного Si, который в технологии углеродсодержащих огнеупоров применяют в качестве антиоксиданта [19, 20]. Частицы Si характеризовались размерами в пределах 0,5–40 мкм при $d_m = 7,2$ мкм. Известно, что при температурах, превышающих 1000 °С, Si взаимодействует с углеродом, образуя SiC. С учетом того, что Si при температурах выше 500 °С окисляется, при изучении принятых в настоящей статье составов материалов целесообразно было изучить эту добавку в качестве понижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. В связи с тем что показатель открытой пористости существенно влияет на кинетику окисления SiC, предполагали, что за счет этого можно уменьшить степень окисления SiC в области повышенных температур.

Если ВКВС исходного состава получали непосредственным мокрым измельчением, то ВКВС композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ получали смешением исходной суспензии боксита с предварительно полученной суспензией SiC. Последнюю готовили методом суспендирования исходного порошка SiC различной дисперсности в щелочной воде, характеризующейся рН в пределах 9,5–10,0 (вводили добавки жидкого стекла). Добавки 1 и 2 % Si при этом суспендировали совместно с SiC. В таблице представлены состав и основные характеристики ВКВС изученных составов, а также пористость исходных отливок, полученных на их основе.

Несмотря на несколько различающуюся плотность исходных суспензий, их C_v находились в пределах 0,69–0,70. Это объясняется тем, что плотность как SiC, так и Si заметно ниже, чем у частиц твердой фазы базовой ВКВС боксита. Из таблицы следует, что минимальными значениями $P_{отк}$ отличаются отливки на основе базовой ВКВС боксита ($P_{отк} = 14,6$ %), а максимальными ($P_{отк} = 18,5$ %) — на основе ВКВС, содержащих как 15 % SiC, так и 2 % Si (состав 4).

Свойства ВКВС композиционных составов 1–4 и отливок на их основе

Свойства	1 (базовая ВКВС)	2 (с 15 % SiC)	3 (с 15 % SiC + 1 % Si)	4 (с 15 % SiC + 2 % Si)
Плотность, г/см ³	2,72	2,65	2,64	2,64
Вязкость условная, °Е	15,0	8,7	14,0	10,7
η_{min} , Па·с, при $\dot{\epsilon} = 9$ с ⁻¹	1,39	0,76	1,90	0,95
рН	7,6	9,5	9,6	9,7
$P_{отк}$ (120 °С), %	14,6	16,9	18,2	18,5

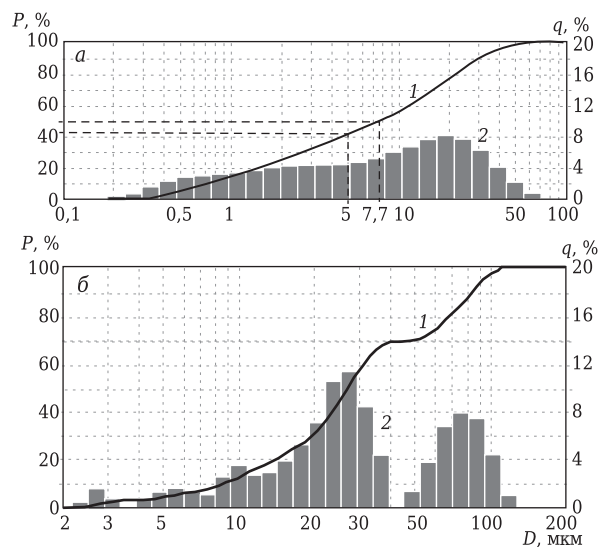


Рис. 1. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам: а — ВКВС боксита; б — карбид кремния

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из реологических кривых изученных ВКВС боксита композиционного состава видно (рис. 2), что все они характеризуются тиксотропно-дилатантным характером течения [18]. При этом показатели $\eta_{эф}$ в области минимальной $\dot{\epsilon}$ (1 с⁻¹) находятся в интервале 3,4–5,7 Па·с. Минимальные значения $\eta_{эф}$ (0,7–1,9 Па·с), соответствующие переходу тиксотропного характера течения в дилатантный, отмечаются при $\dot{\epsilon} = 9$ с⁻¹. Резкий рост $\eta_{эф}$ наблюдается при $\dot{\epsilon} > 50$ с⁻¹. Максимальный эффект дилатансии характерен для исходной ВКВС (кривая 1). При увеличении $\dot{\epsilon}$ от 5 до 145 с⁻¹ $\eta_{эф}$ увеличивается более чем в 11 раз (от 1,26 до 14,0 Па·с). Минимальной $\eta_{эф}$ во всем интервале значений $\dot{\epsilon}$, а также менее выраженной дилатансией характеризуется ВКВС с 15 % SiC (кривая 2). При сопоставимых значениях $\dot{\epsilon}$ ее $\eta_{эф}$ увеличивается только до 6,0 Па·с. Это обусловлено тем, что вводимый SiC для данной ВКВС является микрозаполнителем, повышающим степень полидисперсности системы.

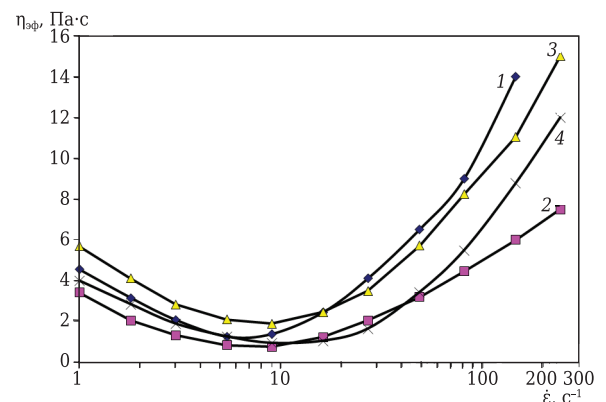


Рис. 2. Влияние градиента скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ на эффективную вязкость $\eta_{эф}$ ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C на некоторые свойства материалов, как полученных на основе исходной ВКВС боксита, так и содержащих 15 % SiC, а также дополнительно 1 и 2 % Si.

У образцов исходного состава (рис. 3, кривая 1) до 1200 °C отмечается незначительная усадка (до 0,25 %). При дальнейшем росте T наблюдается существенный рост образцов (до 0,80–0,85 %), свидетельствующий о процессе образования вторичного муллита [12–15]. У образца с 15 % SiC (кривая 2) в отличие от исходного состава (кривая 1) заметный рост отмечается уже при 1200 °C. Однако после обжига при 1300 и 1400 °C показатели роста значительно ниже (0,2–0,75 %). Для составов с 1 и 2 % Si (кривые 3 и 4) характер-

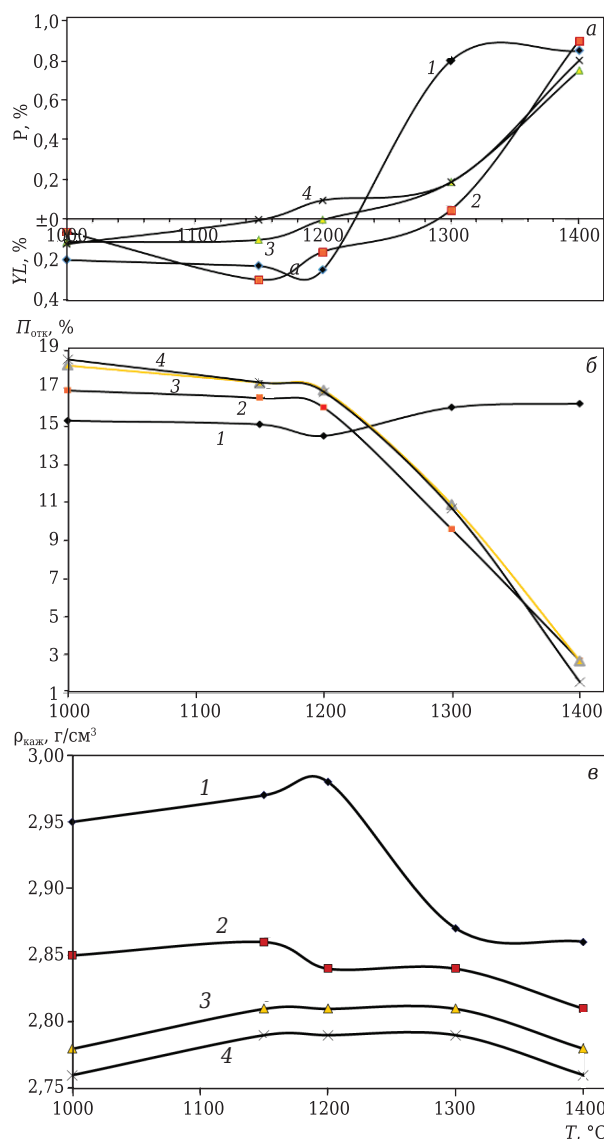


Рис. 3. Влияние температуры обжига T с изотермической выдержкой 5 ч на изменения линейных размеров (Y_L , P) (а), $P_{отк}$ (б) и $\rho_{каж}$ (в) образцов на основе ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

ны повышенные значения усадки при $T = 1150$ °C по сравнению с составом 2 (кривая 2). Резкий рост образцов отмечается в интервале 1300–1400 °C. Максимальный рост (0,9 %) отмечается у образцов с 2 % Si. Следует отметить разницу в механизме, определяющем рост образцов разных составов. Если у исходного он определяется значительной степенью муллитизации материала, то у остальных — как муллитизацией, так и окислением SiC и Si, сопровождающимся ростом объема.

Из рис. 3, б следует, что в интервале температур преимущественного спекания (1000–1200 °C) для образцов всех составов характерно незначительное (0,5–1,0 %) уменьшение $P_{отк}$. Резкое различие показателей $P_{отк}$ наблюдается при 1300 и 1400 °C. Если у образца исходного состава отмечается заметный рост $P_{отк}$ до 16 %, то у остальных — резкое ее снижение до 10–11 % при 1300 °C и до 2,7–1,6 % при 1400 °C. Несмотря на максимальное значение исходной пористости (18,5 %) образцы с 2 % Si после обжига при 1400 °C характеризовались минимальной $P_{отк}$ (1,6 %).

Из рис. 3, в следует, что показатели $\rho_{каж}$ у образцов всех составов при 1150–1200 °C достигают максимальных значений. У исходных образцов (кривая 1) при повышении T от 1200 до 1300 °C $\rho_{каж}$ существенно уменьшается (от 2,98 до 2,87 г/см³), что обусловлено эффектом вторичного муллитообразования в этом интервале температур [12–15]. Этот процесс, как известно, сопровождается снижением истинной плотности материала и некоторым увеличением пористости (см. рис. 3, б). У остальных материалов (кривые 2–4) наблюдаются значительно меньшие изменения $\rho_{каж}$ в интервале 1200–1400 °C; снижение $\rho_{каж}$ составляет 0,03 г/см³. Между тем, как следует из рис. 3, б, в этом интервале температур $P_{отк}$ образцов уменьшается весьма значительно — от 14,5–17,0 до 2,7–1,6 %, т. е. в среднем на 14–15 %. Несовпадение изменения показателей $\rho_{каж}$ и $P_{отк}$ обусловлено несколькими причинами. Прежде всего в рассматриваемом интервале температур обжига вследствие образования вторичного муллита и значительного окисления как SiC, так и Si существенно уменьшается истинная плотность материала. Однако более значительным является фактор образования закрытой пористости $P_{зак}$. По ориентировочным данным, после обжига при 1400 °C она составляет 2–3 % у исходного материала и 15–17 % у материалов остальных составов. С учетом этих значений $P_{зак}$ общая пористость (открытая и закрытая) всех материалов после обжига при 1400 °C находится ориентировочно в интервале 18–20 %. Столь существенная разница в показателях как открытой, так и закрытой пористости между исходным материалом и содержащими SiC и Si обусловлена, по всей видимости, значительным увеличением количества стеклофазы за счет образования оксидной пленки на частицах SiC и Si.

Результаты исследований влияния T на $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов на основе ВКВС композиционного состава показаны на рис. 4. После обжига при 1000 °С образцы базового состава (см. рис. 4, а, кривая 1) характеризуются относительно высоким $\sigma_{изг}$ (74 МПа), который увеличивается в 2 раза при повышении T до 1150 °С и составляет 148 МПа. При этом $P_{отк}$ снижается незначительно — только на 0,2 % (от 15,3 до 15,1 % соответственно, см. рис. 3, б, кривая 1). Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (155 МПа) достигаются после обжига при 1200 °С. Следует отметить, что и в ранее проведенных исследованиях влияния температуры обжига на свойства матричных систем на основе ВКВС композиционного состава в интервале 1150–1200 °С наблюдалось повышение $\sigma_{изг}$ [13, 14]. Это обусловлено тем, что уже в интервале 1150–1200 °С в значительной степени проявляется эффект спекания в начальной стадии муллитизации материала. Однако повышение температуры обжига до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{изг}$ до 87 МПа (см. рис. 4, а, кривая 1): это явление можно объяснить образованием кристобалита, вторичного муллита и дополнительного количества стеклофазы [15].

Образцы с 15 % SiC (см. рис. 4, а, кривая 2) при 1150 и 1200 °С характеризуются $\sigma_{изг}$ 100 и 128 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при 1300 °С и составляют 130 МПа (см. рис. 4, а, кривая 2); при этом $P_{отк}$ снижается от 16,9 до 9,6 % (см. рис. 3, б, кривая 2). Однако после обжига при 1400 °С $\sigma_{изг}$ снижается до 121 МПа (см. рис. 4, а, кривая 2). Это можно объяснить тем, что в образцах состава 2 в интервале 1200–1400 °С происходят активное окисление SiC до SiO_2 , а также образование кристобалита, вторичного муллита и стеклофазы. При этом при 1400 °С у образцов состава 2 фиксируется снижение $P_{отк}$ от 9,6 до 2,7 % (см. рис. 3, б, кривая 2).

Составы на основе ВКВС с 15 % SiC и добавками 1 и 2 % Si (см. рис. 4, а, кривые 3, 4) после обжига при 1000 °С имеют $\sigma_{изг}$ 57,2 и 51,5 МПа соответственно. С повышением температуры обжига до 1300 °С показатель $\sigma_{изг}$ увеличиваются более чем в 2 раза и составляют 126,4 и 118,6 МПа соответственно (см. рис. 4, а, кривые 3, 4). При этом $P_{отк}$ у этих составов снижается от 18,5 и 18,2 % после обжига при 1000 °С до 10,9 и 10,7 % после обжига при 1300 °С (см. рис. 3, б, кривые 3, 4). Рост T до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{изг}$ до 105 и 91,5 МПа (см. рис. 4, кривые 3, 4). Это можно объяснить влиянием стеклофазы, образованием в материале кристобалита и вторичного муллита [15]. При этом после обжига при 1400 °С за счет увеличения количества стеклофазы, образующейся при окислении SiC и Si, в составах 3 и 4 наблюдается значительное снижение $P_{отк}$ до 2,7 и 1,6 % соответственно (см. рис. 3, б, кривые 3, 4).

Для определения $\sigma_{сж}$ использовали образцы размерами 10×10 мм после испытания их $\sigma_{изг}$ [14]. Из рис. 4, б видно, что для исходного состава 1 и

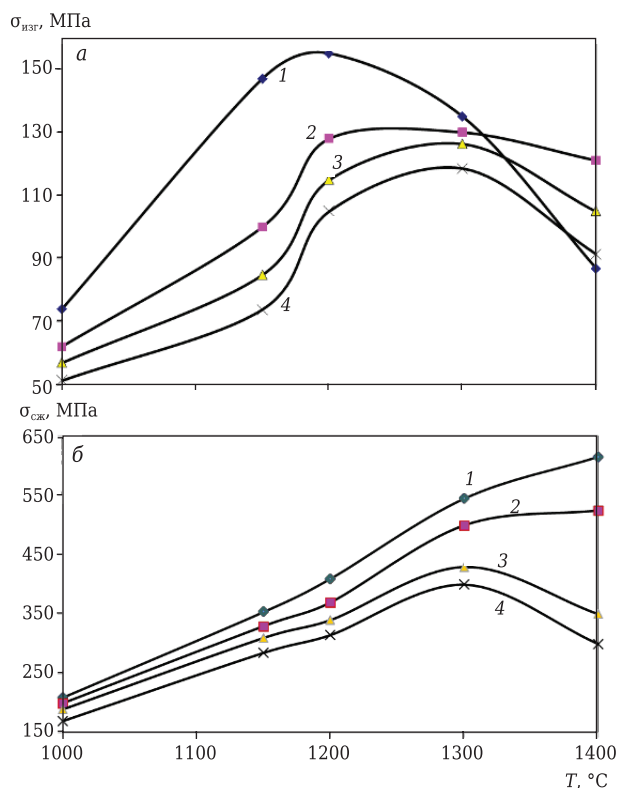


Рис. 4. Зависимости $\sigma_{изг}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) от T с изотермической выдержкой 5 ч образцов на основе ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

с 15 % SiC (состав 2) после обжига при 1000 °С $\sigma_{сж}$ составляет 210 и 200 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{сж}$ составов 1 и 2 достигаются после обжига при 1400 °С и составляют 615 и 525 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 1, 2). Следует отметить, что и в предыдущих исследованиях по изучению матричной системы на основе ВКВС боксита композиционного состава с 22 % плавленного электрокорунда в области 1300–1400 °С фиксировались сопоставимые показатели $\sigma_{сж}$ = 600 МПа [14].

Образцы с 1 и 2 % Si (см. рис. 4, б, кривые 3, 4) при 1000 и 1200 °С имеют $\sigma_{сж}$ 190, 340 и 170, 315 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{сж}$ у составов 3 и 4 с добавками Si (1 и 2 %) достигаются после обжига при 1300 °С и составляют 429 и 400 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). Рост T до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{сж}$ до 350 и 300 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). Это объясняется тем, что в составах 3 и 4 по сравнению с составом 1 образуется большее количество стеклофазы, способствующей снижению $\sigma_{сж}$ после обжига при 1400 °С [15].

Сопоставительный анализ показателей $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$, проведенный по аналогии с предыдущими исследованиями [14], показал, что если для исходного состава 1 значения коэффициента $K = \sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ в интервале 1000–1400 °С находятся в пределах 2,4–7,1, то для составов 2–4 $K = 2,9\div 4,3$. Это можно объяснить тем, что в составах 2–4 при повышенных температурах (1300–1400 °С)

образуется большее количество стеклофазы. Увеличение количества стеклофазы при 1400 °C в составах 3 и 4 с 1 и 2 % Si приводит к снижению как $\sigma_{изг}$ (105 и 91,5 МПа), так и $\sigma_{сж}$ (350 и 300 МПа) соответственно (см. рис. 4, а, б, кривые 3, 4). Сопоставительный анализ изменения $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ исходного состава 1 и состава 2 с 15 % SiC после обжига при 1400 °C показал снижение $\sigma_{изг}$ до 87 и 121 МПа соответственно, однако при этом фиксируется повышение $\sigma_{сж}$ до 615 и 525 МПа соответственно (см. рис. 4, а, б, кривые 1, 2). Это можно объяснить тем, что при повышенных температурах обжига в изученных материалах более активно проходят процессы окисления SiC, образования кристобалита, вторичного муллита, сопровождаемые ростом объема материала, ростом микротрещин и др., что повышает дефектность структуры. В связи с этим предполагается, что структурный фактор при испытаниях образцов оказывает большее влияние на $\sigma_{изг}$, чем на $\sigma_{сж}$.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ SiC И Si

В предыдущих исследованиях [5, 10, 11] было показано, что SiC как компонент ВКВС композиционного состава или материалов на их основе при определенных условиях (температура и продолжительность термообработки) подвергается окислению, что сопровождается увели-

чением массы образцов вследствие окисления SiC. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C на увеличение массы (рис. 5, а) и степень окисления как SiC, так и Si (рис. 5, б) образцов на основе ВКВС композиционного состава, содержащих 15 % SiC, а также дополнительно 1 и 2 % Si. Как следует из рис. 5, а, прирост $m_{пр}$ образцов всех составов закономерно увеличивается по мере роста T [10]. Кроме того, при всех значениях T $m_{пр}$ образцов, содержащих Si (гистограммы 2, 3), заметно выше, чем у образцов без добавок Si (гистограмма 1). Как следует из рис. 5, а, гистограмма 1, $m_{пр}$ образцов этого состава в интервале 1000–1200 °C характеризуется относительно низкими значениями (в пределах 0,13–0,68 %), однако в области 1300–1400 °C $m_{пр}$ резко возрастает до 1,4–2,8 % соответственно. У образцов с 2 % Si в области 1000–1400 °C значения $m_{пр}$ увеличиваются от 0,4 до 3,4 % соответственно (гистограмма 3).

У образцов с добавкой Si анализ зависимости $m_{пр}$ или $K_{ок}$ SiC от температуры их обжига осложняется ввиду того, что определенный вклад в конечный результат вносят добавки Si. Предположили, что у материалов, содержащих 15 % SiC, 1 и 2 % Si, $m_{пр}$ за счет окисления SiC соответствует $m_{пр}$ исходного состава. Исходя из этого предположения, $m_{пр}$ за счет окисления добавки 2 % Si можно определить по разнице показателей $m_{пр}$ составов 3 и 1. Судя по гистограммам рис. 5, а, эта разница при T 1000 и 1150 °C составит 0,27 и 0,43 %. Для T в интервале 1200–1400 °C отмечаются равные показатели $m_{пр}$, составляющие 0,6 %. Отмеченная особенность косвенно может свидетельствовать о том, что в этом интервале температур благодаря пониженной пористости материалов с добавкой Si замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si.

Исходя из показанных на рис. 5, а данных по $m_{пр}$, имеется возможность определить $K_{ок}$ как SiC, так и Si в образцах, обожженных при разной температуре. В части 2 статьи было отмечено, что процесс окисления SiC в образцах композиционного состава с переходом в SiO₂ в форме кристобалита сопровождается увеличением массы в 1,5 раза, а объема в 2,1 раза [11]. Исходя из содержания в образцах 15 % SiC, полный (100 %-ный) переход содержащегося в образцах SiC в SiO₂ должен сопровождаться 7,5 %-ным увеличением их массы. Из сопоставления полученных данных прироста $P_{экс}$ и приведенных расчетных P_p в статье [12] предложен способ определения $K_{ок}$ SiC в материалах, исходя из соотношения $K_{ок} = P_{экс} / P_p \cdot 100$ %, где $P_p = 0,5 \cdot m_{SiC}$, или $P_p = m_{SiC} \cdot 1,5 - m_{SiC}$; m_{SiC} — массовое содержание SiC. Принято считать, что частицы Si при 400–500 °C окисляются с образованием SiO₂. Этот процесс сопровождается увеличением массы в 2,1 раза (атомная масса Si 28, SiO₂ 60). Поэтому при полном окислении Si за счет этого

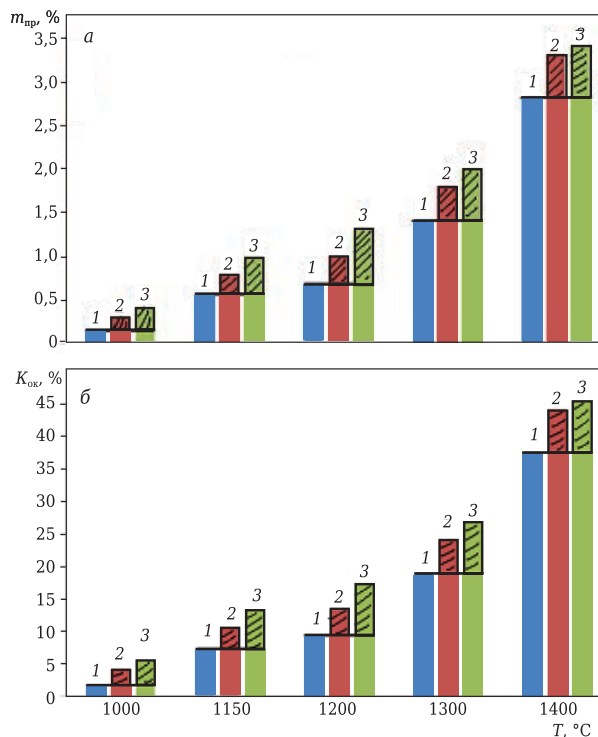


Рис. 5. Гистограммы показателей прироста $m_{пр}$ (а) и степени окисления $K_{ок}$ SiC и Si (б) образцов после обжига при различных температурах с изотермической выдержкой 5 ч: 1 — образцы с 15 % SiC; 2, 3 — то же с дополнительным содержанием 1 и 2 % Si

процесса у образцов с 1 и 2 % Si увеличение массы может составить 1,1 и 2,2 % соответственно.

Исходя из изложенного, на рис. 5, б показаны гистограммы, характеризующие $K_{ок}$ как SiC, так и Si в образцах трех изученных составов. Если основная (нижняя) часть столбиков характеризует $K_{ок}$ SiC в образцах, то верхняя (заштрихованная) — $K_{ок}$ Si. Исходя из показанных на рис. 5, б данных по $K_{ок}$ SiC и Si образцов с 15 % SiC и дополнительно 2 % Si, на рис. 6 показано влияние T на $K_{ок}$ SiC в образцах состава 1 и вычисленные значения $K_{ок}$ Si в образце состава 3. При этом для определения $K_{ок}$ Si за исходные значения $m_{пр}$ для последнего случая принята разница между $m_{пр}$ в составах 3 и 1 (см. рис. 5, а).

Из рис. 6 следует, что у образцов состава 1 $K_{ок}$ SiC существенно увеличивается по мере роста T . Характер зависимости аналогичных показателей $K_{ок}$ для содержащегося в образцах состава 3 Si существенно различается. Если при T 1000–1200 °C наблюдается существенный рост $K_{ок}$, то в интервале 1200–1400 °C он остается постоянным (27–30 %). Максимальная разница в показателях $K_{ок}$ для сопоставимых материалов (более чем в 7 раз) отмечается при минимальной T 1000 °C. При росте T до 1150, 1200 и 1300 °C разница в показателях $K_{ок}$ снижается в 2,7, 3,1 и 1,5 раза соответственно. Однако при 1400 °C значение $K_{ок}$ SiC заметно выше, чем $K_{ок}$ Si.

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Дилатометрические исследования образцов, как и в предыдущих работах [12, 13, 15], были выполнены на высокотемпературном дилатометре DIL 402 фирмы Netzsch, Германия. В дилатометре предусмотрен режим измерения относительно тепловое расширение образцов со скоростью неизотермического нагрева 5 °C/мин (300 °C/ч) в интервале от 20 до 1400 или 1500 °C с одновременной постоянной фиксацией размеров. Поэтому, как было показано ранее [12, 13, 15], высокотемпературная дилатометрия является весьма чувствительным методом оценки спекания, а также структурно-фазовых изменений в материалах в процессе неизотермического нагрева.

Основные исследования проведены с использованием образцов как на основе базовой ВКВС состава боксит + ВДКС (рис. 7, а), так и с добавками 10, 15 и 30 % SiC (рис. 7, б–е). Как и в предыдущих работах [12, 13, 15], величину усадки при температурах нагрева 1000–1300 °C или роста за счет эффекта муллитобразования в интервале 1300–1500 °C оценивали по разнице между экстраполированной прямой 3 теплового расширения и кривой 1 (см. рис. 7).

Из рис. 7, а следует, что у образца базового состава уже при 1000 °C отмечается незначитель-

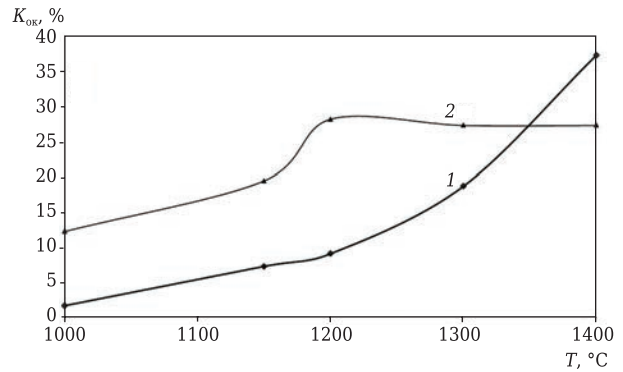


Рис. 6. Влияние T с изотермической выдержкой 5 ч на $K_{ок}$ SiC в образцах состава 1 (кривая 1) и Si в образцах состава 3 (кривая 2)

ная усадка (0,05 %), которая по мере повышения температуры до 1150–1200 °C достигает 0,2 и 0,33 % соответственно. Уже при 1250 °C отмечается начальная стадия муллитизации, сопровождаемая незначительным ростом образца, что обеспечивает незначительное снижение усадки (от 0,33 до 0,30 %). При дальнейшем росте температуры процесс муллитизации ускоряется, что сопровождается уменьшением усадки до 0,33 % при 1300 °C, а при 1330 °C рост образца полностью компенсирует предшествующую усадку. Максимальная скорость процесса муллитизации характерна для интервала температур нагрева 1300–1400 °C. Как следует из сопоставления кривой 1 и прямой 3, относительный рост образца при 1400 °C достигает 0,8 %. С учетом компенсации предшествующей усадки образца (0,33 %) фактический рост образца за счет муллитизации материала 1,13 %. Реальный рост образца после исследования 0,8 %.

Из рис. 7, а, б видно существенное различие $\Delta L/L_0$ образцов с 10 % SiC и исходного. Несмотря на то что показатели максимального значения усадки для данного случая сопоставимы с исходным (0,31 % при 1200 °C), дальнейший характер кривой существенно отличается от показанного на рис. 7, а. У образца с 10 % SiC общий показатель роста в интервале 1200–1400 °C составляет 0,53 %, что более чем в 2 раза ниже аналогичного показателя исходного образца (1,13 %). Это свидетельствует о том, что присутствие в образце 10 % SiC влияет на кинетику муллитизации (замедляет этот процесс). Поэтому реальный рост образца после его обжига в неизотермическом режиме примерно в 8 раз ниже, чем в исходном (0,1 и 0,8 % соответственно). Термообработанный по рассмотренному режиму образец с 10 % SiC характеризовался приростом массы 0,7 %. Исходя из того, что потери массы образца при нагреве до 1000 °C составляют 0,5 %, суммарный прирост составил 1,2 %. С учетом содержания в образце 10 % SiC его $K_{ок}$ = 24 %.

Существенно более выраженный эффект замедления процесса муллитизации отмечается у образца с 10 % SiC (d_m = 27,4 мкм, см. рис. 7, в) и с со-

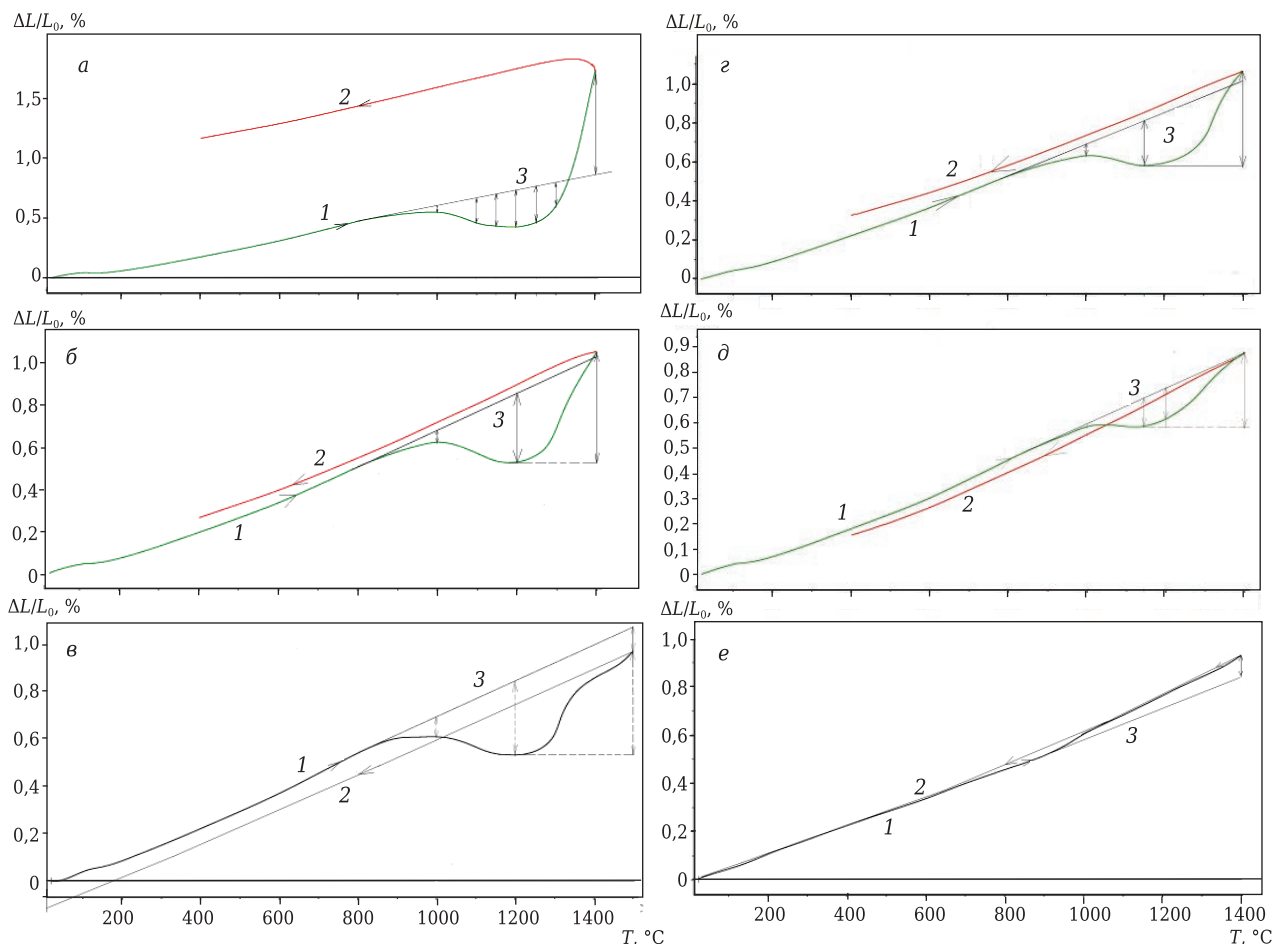


Рис. 7. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ от температуры нагрева в dilatометре при скорости ее повышения 5 °C/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2, указано стрелками); 3 — экстраполированная прямая теплового расширения образцов на основе ВКВС композиционного состава: а — базовый состав; б — с 10 % SiC ($d_m = 5,7$ мкм); в — с 10 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм); г — с 15 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм); д — с 30 % SiC ($d_m = 90$ мкм); е — с 30 % SiC (повторное измерение)

держанием в ВКВС композиционного состава 22 % плавленного электрокорунда [14]. Твердая фаза этой ВКВС характеризуется содержанием частиц размерами менее 1 мкм 11 %, менее 5 мкм 34 % и $d_m = 11$ мкм [14]. У образца этого состава в интервале 1000–1300 °C отмечается примерно такой же характер изменения размеров, как и у выше-рассмотренных (см. рис. 7, а, б). Однако в данном случае несмотря на некоторый рост образца его предшествующая усадка не компенсируется даже при повышении температуры нагрева до 1500 °C. В отличие от выше-рассмотренных данных о конечном росте образцов (см. рис. 7, а, б) в данном случае отмечается некоторая усадка (0,16 %). Это свидетельствует об образовании в материале существенно меньшего количества муллита. У образца этого состава m_{np} с учетом компенсации предшествующей дегидратации ($m_n = 0,5$ %) оказался существенно выше и составил 1,7 %, что соответствует $K_{ок}$ SiC 34 %. Следует отметить, что в данном случае существенный рост m_{np} обусловлен тем, что максимальная температура обжига образца была повышена от 1400 до 1500 °C.

Данные по тепловому расширению образца с 15 % SiC, $d_m = 27,4$ мкм и с содержанием в составе ВКВС композиционного состава 22 % плавленного электрокорунда [14] показаны на рис. 7, г. В данном случае эффект спекания образца, сопровождаемый усадкой, отмечается в том же интервале температур, который характерен для образцов предыдущих составов (см. рис. 7, б, в). Между тем различие в данном случае состоит в том, что показатели усадки при всех температурах спекания существенно ниже и не превышают 0,15 % (при 1200 °C). В интервале 1200–1250 °C уже отмечается эффект муллитизации, сопровождаемый уменьшением показателя усадки в полтора раза (от 0,15 до 0,10 %). Полная компенсация усадки, характеризующаяся точкой пересечения кривых 1 с экстраполированной прямой теплового расширения 3, достигается при температуре нагрева 1350 °C. Показатель линейного расширения (роста) после первого измерения $\Delta L/L_0$ в области 20–1400 °C составляет 0,36 %. После повторного измерения он изменяется на незначительную величину и составляет 0,14 %;

суммарное значение роста после повторного измерения 0,5 %. Показатель $m_{\text{пр}}$ массы после двукратного нагрева и охлаждения образца в dilatометре с учетом компенсации предшествующей дегидратации ($m_n = 0,5$ %) составил 1,81 %. С учетом содержания в образце 15 % SiC его $K_{\text{ок}} = 24,1$ %. Следует отметить, что для данного случая при сопоставлении с составом, представленным на рис. 7, в, снижение $K_{\text{ок}}$ обусловлено тем, что максимальная температура обжига образца составляла 1400 °C.

По сравнению с аналогичными данными, показанными на рис. 7, а, и для материалов с 10 и 15 % SiC (см. рис. 7, б–г) в данном случае (см. рис. 7, д) отмечается существенное отличие зависимости относительного изменения размеров образца от температуры нагрева. Прежде всего, в интервале 1000–1250 °C в данном случае отмечаются существенно меньшие показатели усадки. При этом максимальное ее значение (0,1 % при нагреве до 1150–1200 °C) более чем в 3 раза ниже, чем у образца с 10 % SiC (см. рис. 7, б). При этом компенсация усадки за счет процесса муллитизации материала, сопровождаемого ростом, достигается только при нагреве до 1400 °C. Из сопоставления данных по тепловому расширению образцов в интервале 1150–1400 °C следует, что у образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) этот показатель (0,29 %) почти в 2 раза ниже, чем у образца с 10 % SiC (0,53 %, см. рис. 7, б). При сравнении приведенных показателей с показателями базовой ВКВС (см. рис. 7, а) видно, что он составляет 1,32 %. Приведенные данные свидетельствуют о том, что у материалов данного состава в существенной степени замедляется процесс муллитизации, сопровождаемый ростом.

Существенное различие степени спекания (усадки) образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) и образцов, показанных на рис. 7, б–г, обусловлено не только повышенным содержанием SiC, но и существенно более крупным зерновым составом. Если d_m частиц SiC образцов, показанных на рис. 7, б–г, составляет 5,7 и 27,4 мкм соответственно, то для полидисперсного SiC $d_m = 90$ мкм. Таким образом, в данном случае вводимый в значительном объеме SiC можно считать микрозаполнителем. С учетом того, что истинная плотность SiC (3,21 г/см³) заметно ниже, чем у исходной ВКВС (3,55 г/см³), объемное содержание SiC в наполненной суспензии увеличивается от 30 мас. % до 32,2 об. %. С учетом того, что тепловое расширение SiC в интервале до 1000 °C составляет около 0,5 %, что примерно в 1,6 раза ниже, чем у Al₂O₃ (0,8 %), показатель расширения образца с 30 % SiC, как следует из рис. 7, д, составляет около 0,57 %, что заметно ниже, чем у образцов, показанных на рис. 7, б–г.

Показатель $m_{\text{пр}}$ после однократного нагрева и охлаждения образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) составил 1,63 %, что выше, чем у образца с

10 % SiC (см. рис. 7, б). Характерно, что в процессе повторного нагрева до 1400 °C в dilatометре показатель $m_{\text{пр}}$ увеличился только на 0,15 % (см. рис. 7, е), т. е. суммарное увеличение массы образца составило 1,78 %, что соответствует $K_{\text{ок}}$ SiC около 12 %. С учетом скорости нагрева образца 5 °C/мин (300 °C/ч) общая продолжительность его пребывания в интервале температур возможного окисления (1100–1400 °C) температур при этом 2 ч. Как показано в части 1 настоящей статьи [10], $m_{\text{пр}}$ массы образцов с аналогичным (30 %-ным) содержанием SiC после обжига при 1400 °C (выдержка 4 ч) составил 2 %, что вполне согласуется с вышерассмотренными данными. Следует отметить, что показатель теплового расширения образца после его повторного нагрева по сравнению с первичным (см. рис. 7, д) увеличился незначительно (от 0,57 до 0,60 %) в процессе нагрева до 1000 °C. Это также свидетельствует о незначительной степени окисления SiC и обусловлено прежде всего тем, что в данном случае SiC характеризуется существенно более крупным составом, который, как показано в части 2 статьи [11], обладает большей устойчивостью к окислению.

Из анализа экспериментальных данных, показанных на рис. 7, а–е, можно сделать вывод о том, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы реологические свойства как исходной (базовой) ВКВС боксита композиционного состава, так и с содержанием 15 % SiC, а также с добавками 1 и 2 % Si. Определен их тиксотропно-дилатантный характер течения. Изучено влияние металлического кремния Si (1, 2 %) в качестве добавки, снижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. Установлено, что максимальные значения $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ соответствуют образцам базового состава и составляют $\sigma_{\text{изг}} = 155$ МПа (1200 °C) и $\sigma_{\text{сж}} = 615$ МПа (1400 °C) соответственно, у образцов с 15 % SiC и Si (1, 2 %) $\sigma_{\text{изг}}$ составляют 126 и 118 МПа, $\sigma_{\text{сж}}$ 429 и 400 МПа соответственно (1300 °C). Определены $m_{\text{пр}}$ и $K_{\text{ок}}$ SiC и Si после обжига образцов при разных температурах. Установлено, что в интервале температур обжига 1300–1400 °C при понижении $P_{\text{отк}}$ до 2,7 и 1,6 % образцов с добавкой Si замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si. Анализ dilatометрических исследований показал, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
3. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-Принт, 2018. — 360 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–31.
6. **Лавриненко, В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавриненко, Ю. Г. Гогоци. — М. : Металлургия, 1989. — 198 с.
7. **Medvedovski, E.** Large sized SiC based wear, corrosion and thermal shock resistant ceramics produced by thixotropic casting technology / E. Medvedovski // Adv. in Appl. Ceram. — 2012. — Vol. 111, № 586. — P. 311–322.
8. **Masakszu, Lida.** Effect of SiC oxidation on corrosion resistance of castable for metal line of blast furnace main trough / Lida Masakszu, Maeda Eizo, Okamoto Tsuyoshi // Taikabutsu Overseas. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 90–95.
9. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Goller Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 17–27.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 22–27.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС

композиционного состава: плавный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 11. Composite composition HCBS: fused corundum-bauxite, quartz glass and some properties of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 4. — P. 450–456.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 8–15.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS: bauxite, electrocorundum, quartz glass, and some properties of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A. Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 652–659.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

19. **Кащеев, И. Д.** Оксидно-углеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

20. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с. ■

Получено 25.06.18
© П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский,
А. Ю. Колобов, 2018 г.