

Н. К. Кириллова, Н. В. Шакурова, к. т. н. В. А. Дороганов (✉),
к. т. н. И. Ю. Морева

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

УДК 666.762.1: 666.792.32

КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА НИТРИДНОЙ СВЯЗКЕ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Изучены составы масс для получения карбидкремниевых материалов на нитридной связке, в которых в качестве исходных связующих использовали искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния. Исследовано влияние режима обжига и состава вяжущего на основные физико-механические характеристики и микроструктуру образцов после азотирующего обжига.

Ключевые слова: карбидкремниевые композиты, искусственные керамические вяжущие (ИКВ), нитридная связка.

Карбидкремниевые композиты применяют в различных областях техники, в том числе в черной и цветной металлургии, химической и керамической промышленности и др. Особенно целесообразно использовать их в цветной металлургии при производстве цинка, алюминия и других металлов. Карбидкремниевые огнеупоры представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC сцементированы связками, отличающимися по своему составу и физико-химическим свойствам от основной фазы. Особый интерес вызывают карбидкремниевые материалы на нитридной и оксинитридной связке, которые отличаются высокой устойчивостью к окислению при высоких температурах [1–3].

Карбидкремниевые огнеупоры изготавливают из формовочных систем, состоящих из полидисперсного карбидкремниевого заполнителя, тонкодисперсного порошка кремния (иногда добавляют тонкодисперсный кварцевый песок) и временной технологической связки. После формования изделия сушат и обжигают при 1400–1500 °С в среде азота [4, 5]. Одним из возможных методов получения аналогичных по свойствам карбидкремниевых материалов является технология, основанная на использовании в качестве связки искусственных керамических вяжущих (ИКВ), полученных по специальной технологии высококонцентрированных кера-

мических вяжущих суспензий (ВКВС) [6, 7]. При получении ИКВ происходит синтез высокореакционных ультратонких частиц, которые обеспечивают формирование оптимальных межфазных границ между зернами в процессе спекания. В настоящей работе в качестве вяжущего для карбидкремниевых композитов использовали ИКВ на основе SiC и Si, которые детально были изучены в предыдущих работах [8–10].

На первом этапе были проведены исследования образцов композиционных материалов, состоящих из полидисперсного карбидкремниевого заполнителя и вяжущего на основе ИКВ SiC. Композиты формовали методом двухстороннего вибропрессования под давлением 0,1 МПа. Этот способ формования широко используется в производстве карбидкремниевых изделий различного назначения и отличается меньшей материалоемкостью. Оптимальный зерновой состав заполнителя подбирали по коэффициенту упаковки частиц [11] при вибропрессовании под давлением 0,1 МПа. Установлено, что максимальным значением коэффициента упаковки 0,59 характеризуется состав, который содержит 20 % фракции мельче 0,25 мм, 40 % 0,5–2,5 мм и 40 % крупнее 2,5 мм.

В ранее проведенных исследованиях [9, 12] было установлено, что при использовании в качестве связки суспензии на основе SiC для карбидкремниевых композитов оптимальная концентрация ИКВ составляет 55 %. При этом образцы характеризовались наилучшими физико-механическими показателями после обжига при 1300 °С в окислительной среде. Исследовали составы карбидкремниевых композитов с аналогичным содержанием вяжущего и 45 % полидисперсного заполнителя оптималь-



В. А. Дороганов
E-mail: dva-vadjik@mail.ru

ного состава. Экспериментальные образцы формировали методом вибропрессования, а затем сушили при 100–110 °С и обжигали в среде азота при 1000–1400 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. После обжига определяли основные физико-механические характеристики образцов (рис. 1). Повышение температуры азотирующего обжига до 1400 °С приводит к снижению $P_{отк}$ до 26,5–26,8 % и $\rho_{каж}$ на 1,5–2,0 %; при этом $\sigma_{сж}$ повышается, его максимальное значение 24–25 МПа. Столь низкие физико-механические показатели образцов, особенно прочность, даже при максимальной температуре обжига, свидетельствуют о незначительном образовании нитридных соединений (1,5–2,0 %) в вяжущем на основе SiC, что согласуется с исследованиями, проведенными ранее [10]. В этих исследованиях установлена высокая эффектив-

ность сочетания ИКВ на основе SiC и Si, что приводит к увеличению степени нитридации, которая способствует улучшению физико-механических характеристик материала.

В связи с вышеизложенным в дальнейшем изучали составы карбидкремниевых материалов с использованием в качестве связки ИКВ на основе SiC и Si в разном соотношении (см. таблицу). После формирования и сушки образцы обжигали в среде азота при 1430 °С с выдержкой 10 ч. После обжига с помощью энергодисперсионного спектрометра было определено содержание азота в образцах различного состава (рис. 2). Повышение содержания ИКВ SiC в вяжущем приводит к снижению концентрации азота до 11,2 %. Максимальное содержание азота (22,8 %) наблюдается у составов, в которых в качестве вяжущего использовали ИКВ Si, что в 2 раза выше, чем у композитов на основе ИКВ SiC. Это свидетельствует о высокой степени нитридации композитов, заключающейся в образовании в системе нитрида и оксинитрида кремния, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Основные физико-механические характеристики карбидкремниевых композитов на основе вяжущих с разной концентрацией ИКВ SiC и Si показаны на рис. 3. С увеличением содержания ИКВ SiC при соответствующем снижении концентрации ИКВ Si в составе вяжущего $P_{отк}$ увеличивается на 10–11 % от минимального

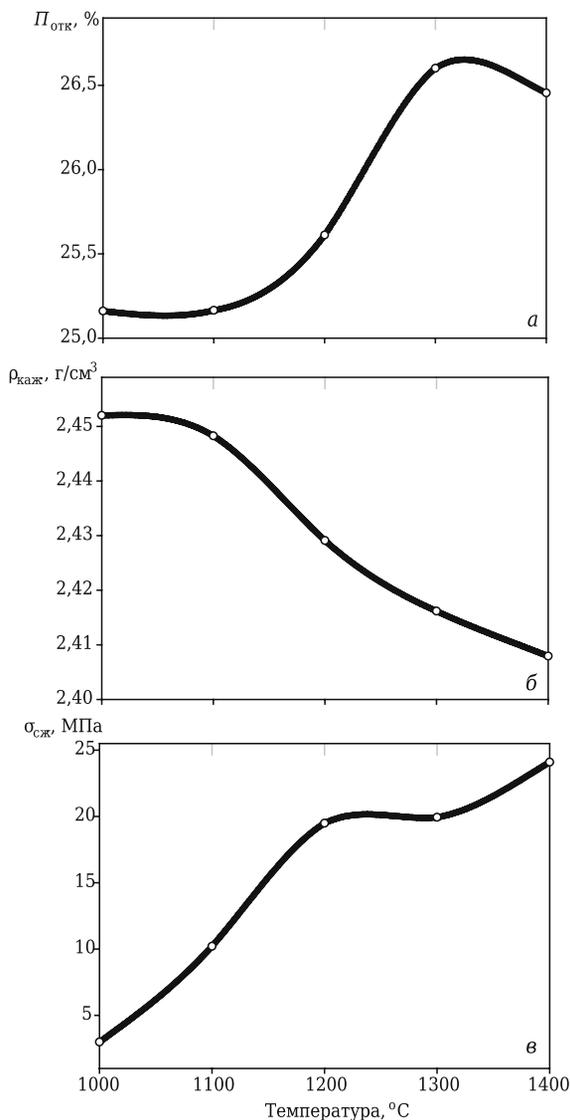


Рис. 1. Зависимости открытой пористости $P_{отк}$ (а), кажущейся плотности $\rho_{каж}$ (б) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (в) образцов карбидкремниевых композитов от температуры азотирующего обжига

Составы исследуемых композитов

Состав	Содержание вяжущего, %		Содержание заполнителя, %
	ИКВ Si	ИКВ SiC	
1	–	55,00	45,0
2	13,75	41,25	45,0
3	27,50	27,50	45,0
4	41,25	13,75	45,0
5	55,00	–	45,0

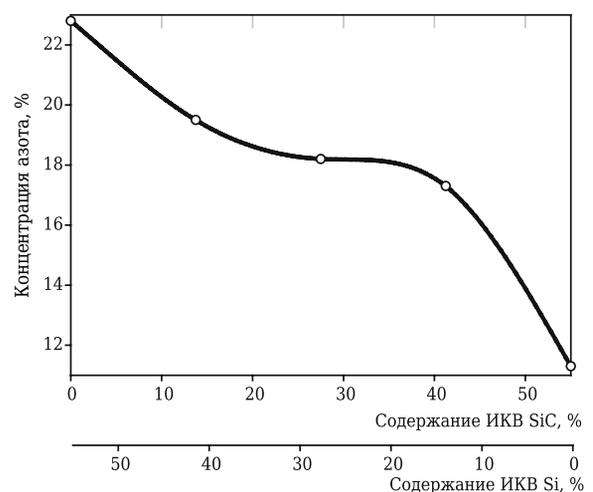


Рис. 2. Зависимость концентрации азота в образцах композита после азотирующего обжига от содержания компонентов ИКВ

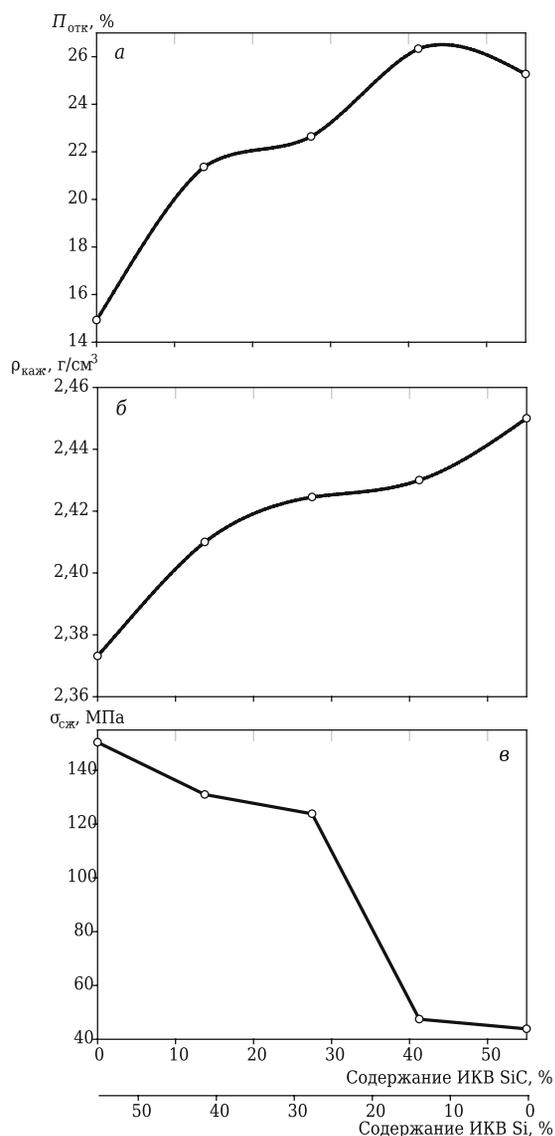


Рис. 3. Зависимости $P_{отк}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов карбидкремниевых композитов от содержания компонентов ИКВ

значения 15 % до максимального 25–26 % (см. рис. 3, а). При этом $\rho_{каж}$ (см. рис. 3, б) незначительно повышается на 3–4 % — от 2,37 до 2,45 г/см³. Следует отметить, что $\sigma_{сж}$ (см. рис. 3, в) с ростом доли ИКВ SiC в вяжущем снижается более чем в 3 раза — от максимального значения 155 МПа до минимального 45 МПа. Столь необычный характер изменения основных физико-механических характеристик — повышение пористости при увеличении плотности образцов — свидетельствует о снижении степени нитридации материала и формировании более пористой структуры.

Микроструктуру композитов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (рис. 4). Анализ микрофотографий материалов после обжига в среде азота показал, что при повышении концентрации ИКВ SiC до 13,75 % структура материала в межзеренном пространстве характеризуется тонкодисперсным строением с широко развитыми микроволокнами нитридных соединений (см. рис. 4, составы 1, 2). При увеличении содержания ИКВ SiC до 41,25 % при соответствующем уменьшении концентрации ИКВ Si до 13,75 % (составы 3, 4) происходит незначительное укрупнение диаметра нитридных микроволокон, которые располагаются в поровом пространстве между крупными частицами заполнителя. При этом количество волокон в единице объема снижается, что способствует увеличению $P_{отк}$ и снижению $\sigma_{сж}$ композита (см. рис. 3, а, в). Использование в качестве вяжущего только ИКВ SiC приводит к существенному укрупнению структуры материала (см. рис. 4, состав 5). При этом число волокон намного сокращается со значительным увеличением их диаметра, что способствует разрыхлению структуры материала, приводящему к дальнейшему незначительному снижению $\sigma_{сж}$

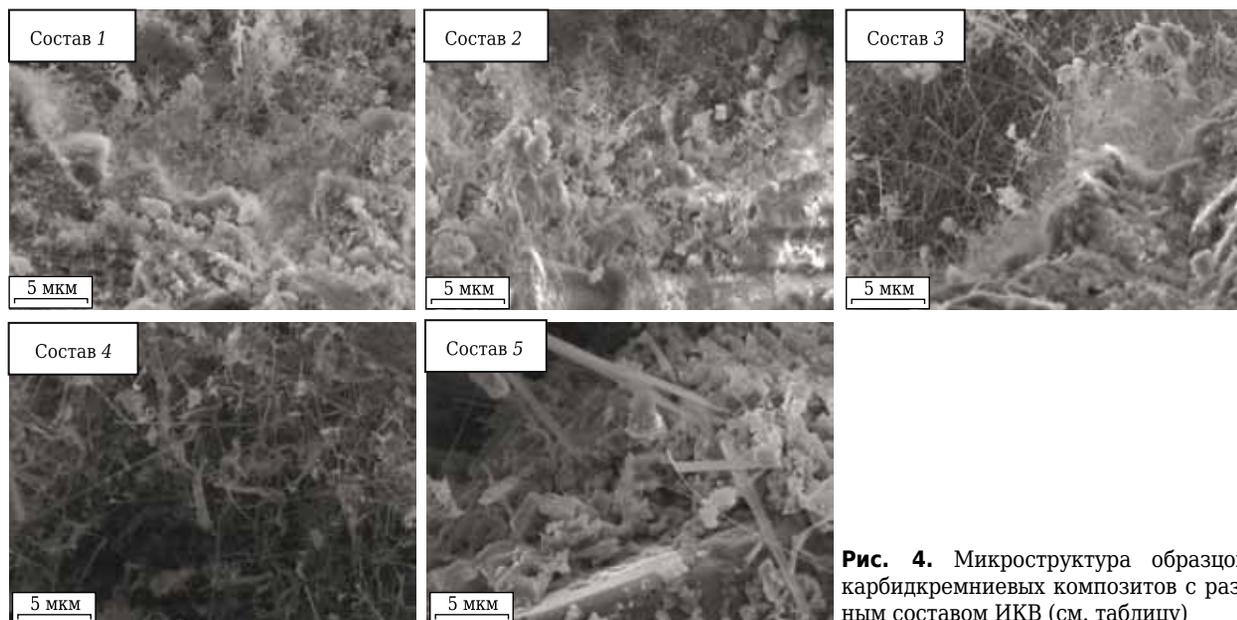


Рис. 4. Микроструктура образцов карбидкремниевых композитов с разным составом ИКВ (см. таблицу)

композита. Формирование в структуре материала микроволокон нитридных соединений существенно увеличивает эффект армирования, что значительно повышает $\sigma_{сж}$ композита при снижении его $P_{отк}$.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что для получения карбидкремниевых композитов на нитридной связке наиболее эффективным вяжущим является ИКВ Si, а также связка на основе

ИКВ Si в сочетании с незначительным (до 15 %) содержанием ИКВ SiC. Показано, что при использовании этих вяжущих можно получить карбидкремниевые композиты с ультратонкодисперсной нитридной структурой, характеризующиеся $P_{отк}$ 15–22 % и $\sigma_{сж}$ 130–155 МПа.

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

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — СПб. : Лань, 2017. — 344 с.
2. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
5. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 688 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетонов. Элементы нанотехнологии в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
8. **Дороганов, В. А.** Высококонтрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.
9. **Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / V. A.

10. **Doroganov, Yu. N. Trepalina** // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.
11. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидокремниевых состава / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
12. **Зайцев, С. В.** Искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния для карборундовых огнеупоров на нитридной связке / С. В. Зайцев, Е. А. Дороганов, В. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 25–30.
13. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LABLAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.
14. **Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.
15. **Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, E. I. Evtushenko, N. A. Peretokina [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468. ■

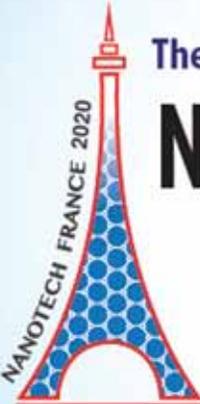
Получено 14.10.19

© Н. К. Кириллова, Н. В. Шакурова,
В. А. Дороганов, И. Ю. Морева, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»

24–26 июня 2020 г. Париж, Франция



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

NANOTECH FRANCE 2020

24 - 26 June 2020 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

www.setcor.org/conferences