

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.11.046.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС.

Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации*

Изучены начальные стадии процессов спекания и вторичного муллитообразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, полученных совместным мокрым измельчением высокоглиноземистого боксита и плавленного кварца. Исходные материалы характеризовались различным соотношением компонентов и дисперсностью частиц твердой фазы. Начальная стадия спекания находится в интервале 900–950 °С, муллитообразования 1100–1150 °С. В области температур 1150–1200 °С одновременно протекают процессы как спекания, так и образования муллита. В зависимости от дисперсности и содержания в ВКВС плавленного кварца максимальные значения усадки составляют 0,35–0,60 %. Повышение температуры обжига до температур выше 1200 °С сопровождается ростом образцов и увеличением их пористости. Даже при незначительном уровне доли спеченных пор (0,09–0,11) материалы характеризуются пределом прочности при изгибе 100–130 МПа, открытой пористостью 14–16 %.

Ключевые слова: боксит, корунд, высокодисперсное кварцевое стекло, ВКВС, силикатный модуль, муллит, вторичное муллитообразование, изотермическое и неізотермическое спекание, усадка, рост, пористость, предел прочности при изгибе.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС

В качестве основного исходного материала для получения композиционных ВКВС в системе боксит – высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) применяли китайский бокситовый шамот (БШ) Rota HD [1] фракции 1–3 мм, кажущаяся плотность которого 3,23 г/см³, истинная — 3,70 г/см³, открытая пористость 9,6 %, общая — около 12 %. Содержание оксидов в бокситовом шамоте, мас. %: Al₂O₃ 88,5, SiO₂ 5,0, TiO₂ 3,69, Fe₂O₃ 1,32, CaO + MgO 0,35, R₂O 0,2; фазовый состав, %: корунд 82, муллит 10–11, соединения титана 5–6, стеклофаза 2–4.

В качестве дополнительного компонента твердой фазы ВКВС смешанного состава использовали предварительно полученную мокрым измельчением тонкодисперсную суспензию плав-

ленного кварца [2–4] с содержанием SiO₂ 98,9 %, Al₂O₃ 0,7 %. Суспензию (ВДКС) из расчета содержания кварца 5,5–15 мас. % (по сухому) вводили в состав загрузки для помола совместно с зернистым бокситом и необходимым количеством воды, исходя из требования достижения плотности суспензии 2,75–2,78 г/см³, что соответствует $C_v \approx 0,68 \div 0,70$ или влажности около 11 %. В качестве разжижителя вводили незначительную (около 0,01 % по твердому) добавку жидкого стекла с силикатным модулем $m = 3,0$. ВКВС смешанного состава получали мокрым измельчением в промышленной шаровой мельнице объемом 3,5 м³ с одностадийной загрузкой. Использовали высокоглиноземистые (уралитовые) мелющие тела (плотность 3,15–3,20 г/см³) и такую же футеровку мельницы [2–4, 10]. Содержание Al₂O₃ и SiO₂ в них 75–78 и 15–18 % соответственно. Намол мелющих тел и футеровки 1–3 % в зависимости от их качества и заданной дисперсности не оказывал поэтому существенного влияния на конечный химический состав твердой фазы ВКВС.

В таблице приведены данные, характеризующие не только состав и свойства исходных ВКВС,

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2015 г.



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

Свойства исходных ВКВС и отливок на их основе*

Образец	Свойства ВКВС				Дисперсность ВКВС					Отливка после обжига при 900 °С			
	ρ , г/см ³	C_V	η , °Е	ВДКС, %	<0,5	<1,0	<5,0	40–100	d_{med} , мкм	$P_{отк}$, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$\rho_{ист}$, г/см ³
1	2,75	0,68	14	11	6,1	8,0	26	19,5	9,0	16,0	2,89	21	3,45
2	2,75	0,68	14	11	38	39	54	10,7	4,0	15,4	2,91	40	3,45
3	2,77	0,69	16	11	44	45	62	4,0	2,3	17,4	2,84	65	3,45
4	2,76	0,69	8	15	30	35	58	5,0	3,7	15,6	2,90	45	3,43
5	2,79	0,70	18	7,5	13	14	33	17,0	8,0	14,7	2,92	36	3,48
6	2,85	0,73	15	5,5	13,7	15	34	5,0	7,8	15,2	3,00	65	3,57

* ρ — плотность, $\rho_{ист}$ — истинная плотность, C_V — объемная концентрация твердой фазы, η — условная вязкость, $P_{отк}$ — открытая пористость, $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе.

дисперсный состав их твердой фазы, но и свойства полученных на их основе отливок после термообработки при 900 °С. При этой температуре достигается дегидратация материала (массовые потери 0,25–0,50 % в зависимости от дисперсности), а усадка (или уменьшение пористости) еще не отмечается.

Образцы ВКВС 1–3 (см. таблицу) характеризуются одинаковым составом (11 % ВДКС), близкими значениями концентрации и условной вязкости η (градусы Энглера), но существенно различаются зерновым составом их твердой фазы. Так, значения медианного диаметра d_{med} частиц образцов 1 и 3 различаются почти в 4 раза (9,0 и 2,3 мкм), содержание высокодисперсных частиц (<1 мкм) — в 5,6 раза.

Минимальным содержанием ВДКС (5,5 %) характеризуется образец 6 (см. таблицу). С учетом значительной разницы в показателях истинной плотности боксита (3,70 г/см³) и плавящего кварца (2,20 г/см³) при различных массовых содержаниях компонентов в смеси их объемное соотношение по сравнению с массовым существенно различается. Например, для ВКВС образцов 1–3 (см. таблицу) объемное содержание ВДКС составляет 17 % против 11 % по массе. Исходя из этого $\rho_{ист}$ твердой фазы 3,45 г/см³, а для ВКВС образца 6 с минимальным (5,5 %) содержанием ВДКС 3,57 г/см³.

Массовое содержание ВДКС в смешанных ВКВС находится в широких пределах (см. таблицу), что существенным образом влияет как на химический состав их твердой фазы, так и на силикатный модуль m .

Как следует из рис. 1, содержание Al_2O_3 в смешанных ВКВС в зависимости от содержания ВДКС в их составе может понижаться до 75,2 % с соответствующим ростом SiO_2 до 19,5 %. Значение силикатного модуля при этом по сравнению с его величиной для исходного боксита понижается в 4,5 раза (от 17,7 до 3,95). Между тем величина m оказывает исключительное влияние на процесс образования вторичного муллита при обжиге или высокотемпературной службе огнеупоров с матричной системой на основе ВКВС различного по содержанию Al_2O_3 и SiO_2 состава и, соответственно, на их фазовый состав и термомеханические свойства [1, 3, 4].

Молярное отношение Al_2O_3 / SiO_2 для стехиометрического муллита равно 2,55, поэтому при полном связывании SiO_2 в муллит в исходном боксите, содержащем только 5 % SiO_2 , и в нем же с дополнительным содержанием 11 % ВДКС доля Al_2O_3 , входящего в состав вторичного муллита, составит около 15 и 50 % от исходного значения соответственно. При этом следует учитывать, что преобладающая доля SiO_2 , содержащегося в исходном боксите (около 60 %), находится в связанном состоянии в составе первичного муллита. Содержание первичного муллита в боксите 10–11 %, т. е. связанного SiO_2 в нем 2,8–3,1 %. Кроме того, определенная доля SiO_2 входит в состав стеклофазы, содержание которой в боксите 2–4 %. В связи с этим доля потенциально возможного образования вторичного муллита вряд ли превысит 3–4 %, и поэтому основной вклад здесь принадлежит ВДКС. Между тем, как это показано в публикациях [2–4, 6], именно содержание муллита в высокоглиноземистых огнеупорах в значительной степени определяет показатели их термомеханических свойств.

Составы ВКВС образцов 4–6 (см. таблицу) различаются не только содержанием ВДКС (5,5–15,0 %), но и дисперсностью частиц твердой фазы ($d_m = 3,7 \div 8,0$ мкм). Если $P_{отк}$ всех изученных ВКВС находится в довольно узком интервале (14,7–17,4 %), то значения $\sigma_{изг}$ существенно различаются в пределах от 21 (образец 1) до 65 МПа (образец 3), что преимущественно определяется дисперсным составом ВКВС.

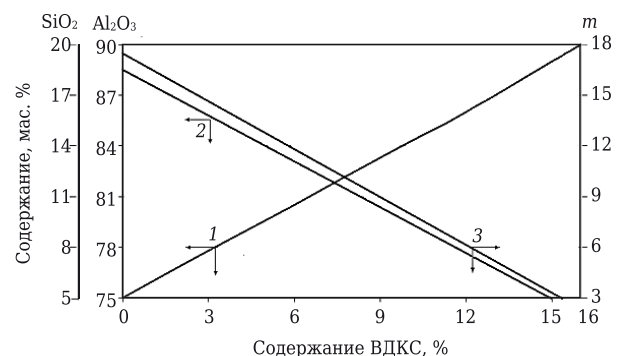


Рис. 1. Влияние количества ВДКС на содержание SiO_2 (1), Al_2O_3 (2) и силикатный модуль m (Al_2O_3/SiO_2) твердой фазы (3) в ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС)

Как показано в работах [8, 9], лазерные сканирующие анализаторы типа LA-960 (Horiba) не позволяют с достаточной точностью оценить содержание как наночастиц ($<0,1$ мкм), так и крупных (более 40–50 мкм). В связи с этим для объективизации содержания крупных частиц был проведен ситовый мокрый анализ. Его результаты приведены в таблице. Исследовано содержание крупных частиц, характеризующихся интервалом 40–100 мкм. Как следует из таблицы, крайние содержания этой группы фракций различаются в 5 раз (19,5 и 4,0 % для образцов 1 и 3 соответственно).

На рис. 2 показано интегральное и дифференциальное объемное распределение частиц твердой фазы в ВКВС образца 1 (см. таблицу). Дифференциальное распределение частиц носит бимодальный характер, пики на гистограммах соответствуют диаметрам частиц 0,2–0,3 и 10 мкм. Если частицы диаметром менее 1,0 мкм представлены в основном ВДКС, то частицы диаметром 1–10 мкм характеризуются смешанным составом ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{примеси}$). Частицы средней дисперсности (10–40 мкм) имеют преимущественно корундовый состав, а крупные (40–100 мкм) — только корундовый.

Составы и дисперсионные характеристики образцов 1 и 2 ВКВС (см. таблицу) находятся в пределах производственных показателей, по которым составы обычно содержат 2–7 % частиц крупнее 63 мкм [3, 4, 11, 12]. По сравнению с данными для образцов 1 и 2 кардинальное отличие дисперсных характеристик отмечается для ВКВС с максимальной степенью дисперсности, достигнутой за счет значительного увеличения продолжительности мокрого измельчения (рис. 3).

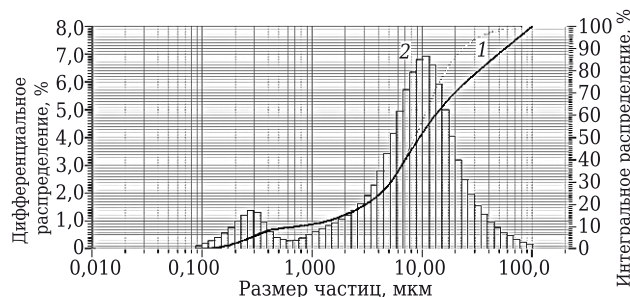


Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 1 (см. таблицу)

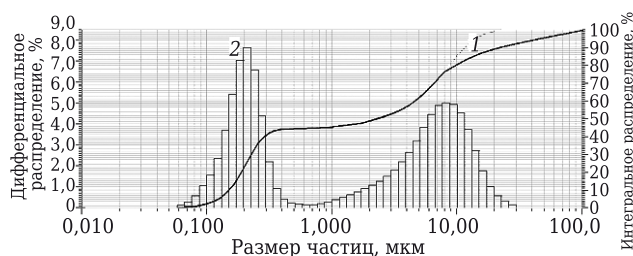


Рис. 3. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 3 (см. таблицу)

Как и в случае, рассмотренном на рис. 2, частицы твердой фазы ВКВС имеют бимодальное распределение со значениями пиков, соответствующими диаметрам частиц 0,2 и 8–10 мкм. Содержание наночастиц ($<0,1$ мкм) составляет 3,5 %, а $<0,3$ мкм — 41 %. Характерно, что содержание частиц диаметром 0,3–2,0 мкм увеличивается только на 7 % (до 48 %). В ВКВС этого типа твердая фаза с размером частиц до 1 мкм представлена сверхтонкими (0,2–0,3 мкм) частицами не только ВДКС, но и стеклофазы, муллита и корунда, частицы крупнее 5 мкм представлены преимущественно корундом.

Для образца ВКВС 6 с минимальным содержанием ВДКС также характерен бимодальный характер распределения размеров частиц с таковыми их значениями 0,2 и 10 мкм соответственно. При этом содержание частиц диаметром <1 мкм около 15 % и они представлены не только ВДКС, но и муллитом, стеклофазой и примесями. Основное содержание Al_2O_3 сосредоточено в частицах >5 мкм. По сравнению с ВКВС образцов 1–3 твердая фаза образца 6 характеризуется пониженным содержанием SiO_2 и повышенным Al_2O_3 (83,5 %).

Значительный (примерно 20-кратный) разрыв в значениях преобладающего размера частиц отмеченных типов дисперсности (0,2–0,3 и 8–10 мкм соответственно) свидетельствует о существенной степени полидисперсности частиц твердой фазы во всех изученных (см. таблицу) видах композиционных ВКВС. Благодаря этому и стабилизирующей роли ВДКС в ВКВС смешанного типа [2, 4, 11] достигается высокая степень упаковки частиц твердой фазы в отливках, поэтому $P_{\text{отк}}$ для них существенно ниже, чем у отливок на основе ВКВС боксита без ВДКС [13].

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ

В предшествующих исследованиях было установлено, что заметная (0,1–0,2 %) усадка и существенный рост прочности образцов на основе ВКВС как боксита [13], так и композиционного состава (боксит + ВДКС) [2] отмечаются уже после термообработки при 1000 °С.

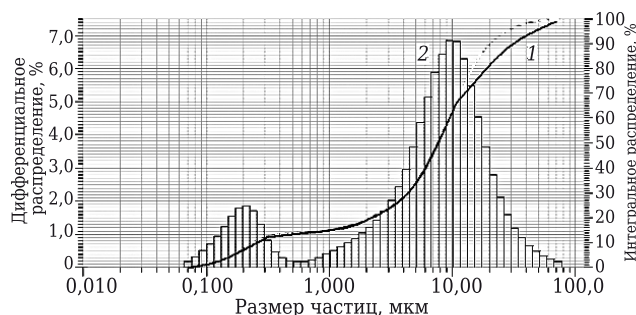


Рис. 4. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 6 (см. таблицу)

При повышении температуры до 1200–1250 °C для материалов на основе ВКВС композиционного состава наблюдается определенная степень спекания, сопровождаемая усадкой 0,5–1,0 % с уменьшением пористости и значительным ростом механической прочности [4, 11, 12]. Однако при дальнейшем повышении температуры обжига до 1400–1450 °C наблюдается рост образцов, сопровождаемый увеличением их пористости и заметным снижением механической прочности [4, 11]. В связи с этим представляется целесообразным более детально изучить поведение материалов в отмеченном интервале температур с тем, чтобы выяснить влияние ряда факторов (состав, дисперсность и др.) на механизм и кинетику начальных стадий процесса спекания и образования вторичного муллита.

С целью предварительной оценки возможного интервала температур начальных стадий спекания и процесса образования вторичного муллита на исходных высушенных образцах-отливках, полученных из ВКВС, охарактеризованных в таблице, было исследовано изменение их линейных размеров в процессе постепенного нагрева в области температур 20–1500 °C. Исследования проводили на высокотемпературном dilatометре системы «Netzsch Dill 402 C» (ФРГ). Во всем интервале температур скорость нагрева была постоянной и составляла 5 °C/мин (300 °C/ч), т. е. продолжительность процесса измерения 5 ч*.

Из данных, представленных на рис. 5, следует, что для образца, полученного из ВКВС 1, вплоть до 900 °C наблюдается прямолинейное расширение, определяемое его тепловым расширением. Удлинение при 907 °C 0,585 %. При дальнейшем росте температуры отмечается заметное уменьшение размеров (усадка), что свидетельствует о начальной стадии спекания материала. Из разницы между экстраполированной прямой расширения, определяемой температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) материала, и реальной кривой его поведения при нагреве следует, что максимальная линейная усадка образца (0,39–0,41 %) отмечается в интервале 1150–1250 °C. Дальнейший рост температур (1250–1350 °C) сопровождается сначала незначительным, а затем резким ростом линейных размеров образца, что свидетельствует о начальном процессе образования вторичного муллита, который сопровождается значительным увеличением объема [4, 11]. По характеру кривой можно предположить, что начальная стадия муллитизации проявляется в области весьма низких температур — от 1100 до 1150 °C. Несмотря на существенный рост температуры, который должен сопровождаться

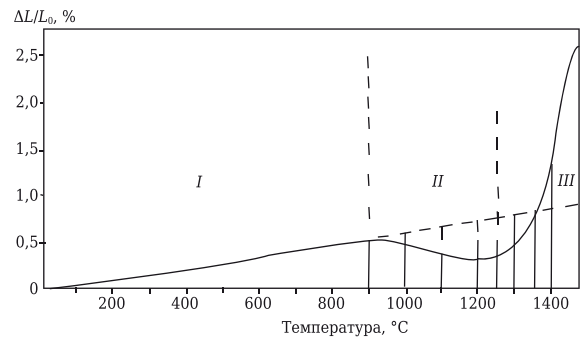


Рис. 5. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС 1 от температуры нагрева при скорости ее повышения 5 °C/мин. Область температур: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста

заметным спеканием и увеличением усадки, в области температур 1100–1250 °C она практически постоянна. Это свидетельствует об одновременно протекающих процессах спекания и муллитообразования. При температуре около 1360 °C усадка образца при спекании компенсируется за счет его роста. При этом достигается исходный размер образца. Дальнейшее повышение температуры до 1500 °C сопровождается ростом образца. Точка перегиба, свидетельствующая о спекании замуллитизированного образца, зафиксирована при 1477 °C. С учетом компенсации усадки значение показателя роста P в данном опыте составило 2,35 %.

На рис. 6 показана аналогичная зависимость для образца 6, отличающегося минимальным содержанием ВДКС (5,5 %). Как и в случае, рассмотренном на рис. 5, процесс спекания начинается при 900 °C, начальная стадия процесса муллитизации — в области температур 1100–1200 °C. Если при повышении температуры с 1000 до 1100 °C линейная усадка увеличивается на 0,17 %, то аналогичный рост в интервале от 1100 до 1200 °C сопровождается значительно меньшей (0,09 %) усадкой. В этом интервале температур значительную роль играет процесс образования вторичного муллита, который за счет

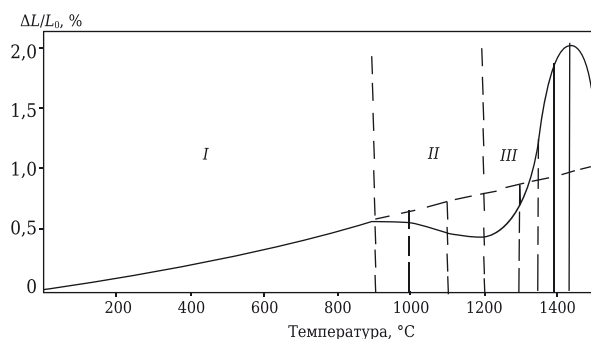


Рис. 6. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС 6 от температуры нагрева при скорости ее повышения 5 °C/мин. Область температур: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста

* Исследования проведены совместно с А. Ю. Колобовым.

роста объема тормозит спекание, или уплотнение, материала. Максимальное значение линейной усадки (0,36 %) отмечается при 1200 °С. Исходная длина образца, или кажущееся нулевое значение усадки, достигается при 1325 °С, при ее росте до 1350 °С и 1450 °С показатели роста составляют 0,25 и 0,86 % соответственно. Точка перегиба кривой для образца 6 соответствует 1441 °С, что на 36 °С ниже, чем для образца 1 (см. рис. 5). При этом следует учитывать, что содержание Al_2O_3 для образцов сопоставляемых составов равно 83,6 (образец 6) и 78,7 % (образец 1). Отмеченное различие температур перегиба кривых обусловлено существенно большим объемом образовавшегося вторичного муллита в материале образца 1, который содержит SiO_2 15,3 %, по сравнению с 9,1 % для образца 6. В связи с этим общее расширение в точке перегиба для образца 1 составляет 2,35 %, для рассмотренного на рис. 6 образца 6 — только 1,6 %, т. е. почти в 1,5 раза меньше.

На основе анализа экспериментальных данных, представленных на рис. 5 и 6, на рис. 7 показано влияние температуры нагрева на показатели относительных линейных изменений размеров образцов — усадки Y_L и роста P . Выделены два интервала температур, характеризующих область начальной стадии спекания (I) — от 900 до 1250 °С и процесса образования вторичного муллита (II) — от 1250 до 1400 °С. При всех температурах нагрева усадка образца, соответствующего кривой 1, несколько выше усадки образца 6 (кривая 6), что обусловлено различием в их химическом составе.

С учетом рассмотренных и проанализированных данных на очередном этапе исследований была поставлена задача изучения влияния на процесс спекания стадии неізотермического нагрева и продолжительности изотермической выдержки при заданной температуре 1200 °С. Образцы обжигали в электропечи со скоростью

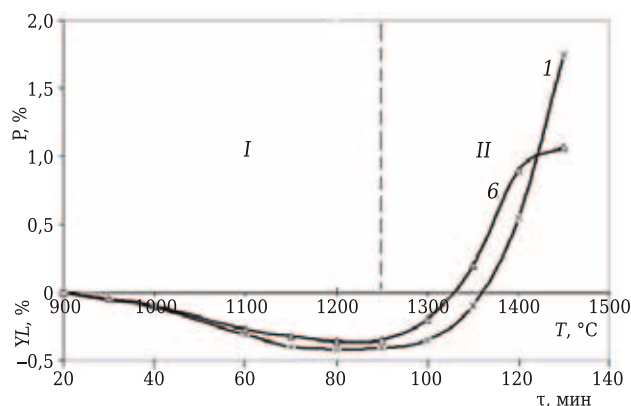


Рис. 7. Влияние температуры нагрева со скоростью 5 °С/мин на показатели линейной усадки Y_L или роста P образцов 1 и 6 (указаны на кривых). Область температур: I — преобладающей усадки, или спекания; II — преобладающего роста, или муллитобразования

подъема температуры до заданной 5 °С/мин, т. е. с такой же, как в проведенных исследованиях аналогичных образцов на dilatометре (300 °С/ч).

Ранее при изучении спекания керамики на основе плавного кварца было показано, что значительная доля уплотнения и упрочнения материала достигается на стадии неізотермического нагрева до заданной температуры изотермической выдержки [5, 7, 14]. Аналогичная закономерность следует из данных по влиянию стадии нагрева и продолжительности изотермической выдержки при 1200 °С на показатели усадки или роста, пористости и предела прочности при изгибе образцов 1, 3 и 6 трех партий, представленных на рис. 8–10.

На рис. 8 показана зависимость относительной линейной усадки Y_L или роста P на стадии нагрева (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С с ее продолжительностью до 240 мин (область II). Область нагрева, продолжительность которого в интервале подъема температур от 900 до 1200 °С составляет 60 мин, разбита на два интервала — от 900 до 1050 °С (А) и 1050–1200 °С (Б).

На рис. 8 показано, что уже на стадии нагрева (область I) образцы 3 на основе ВКВС с максимальной дисперсностью имеют максимальную усадку (0,6 %). При продолжительности изотермической выдержки 30, 60 и 120 мин отмечается прямолинейный рост образцов, который при $t = 120$ мин полностью компенсирует их предшествующую усадку. При увеличении выдержки до 240 мин (4 ч) отмечается значительный (0,2 %) линейный рост образцов. Для образцов 1 и 6 на рис. 8 отмечаются близкие значения Y_L в начале и после 30-мин изотермической выдержки. Дальнейшее увеличение t до 2 и 4 ч сопровождается значительным ростом образцов, связанным с образованием вторичного муллита. При $t = 240$ мин рост P образцов 1 и 6 в 3 и 4 раза меньше, чем образца 3. В соответствии

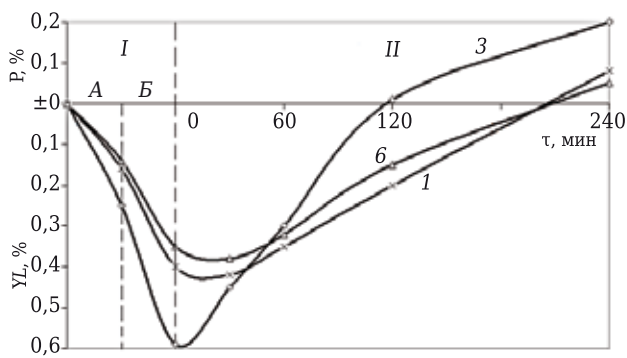


Рис. 8. Влияние продолжительности t неізотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на линейную усадку Y_L и рост P образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; А — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); Б — область нагрева 1050–1200 °С

с усадкой или ростом образцов (см. рис. 8) изменяется их открытая пористость, что показано на рис. 9.

При продолжительности изотермической выдержки 0, 30 и 60 мин показатели $P_{отк}$ близки или изменяются незначительно. Основная доля уплотнения в соответствии с усадкой (см. рис. 8) отмечается на неизотермической стадии нагрева. При продолжительности изотермической выдержки 2 ч (120 мин) вследствие мулитообразования пористость заметно возрастает, при увеличении выдержки до 4 ч отмечается весьма существенный рост пористости для образцов 1 и 3 и менее значительный — для образца 6. Если для образцов 1 и 3 $P_{отк}$ при максимальной (4 ч) продолжительности изотермического спекания значительно (на 1,5–2,0 %) выше исходных, то для образца 6 они сопоставимы. Обусловлено это тем, что содержание ВДКС, определяющего объем образовавшегося муллита, в образце 6 в 2 раза ниже, чем в образцах 1 и 3.

Следует отметить, что после максимальной изотермической выдержки показатели кажущейся плотности $\rho_{каж}$ образцов 1 и 3 существенно (на 0,10–0,12 г/см³) ниже по сравнению с исходными. Это происходит из-за меньшей, чем у исходного состава (3,45 г/см³), плотности образовавшегося при этом муллита (около 3,15 г/см³). Процесс сопровождается ростом пористости (см. рис. 9). Значительно меньшая разница в показателях $\rho_{каж}$ (около 0,05 г/см³) отмечена у образца 6.

На рис. 10 показаны изменения $\sigma_{изг}$ на различных участках неизотермического нагрева (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II). При достижении 1050 °С (участок А) значения $\sigma_{изг}$ образцов находятся в интервале 65–95 МПа, перед началом изотермической выдержки (участок Б) показатели прочности увеличиваются до 105–125 МПа. Если для образцов 1 и 3 максимальные значения $\sigma_{изг}$ соответствуют продолжительности изотермического спекания 30 и 60 мин, то для образца 6 при t от 0 до 120 мин они практически постоянны (около 130 МПа). В отличие от образца 6 $\sigma_{изг}$ образцов 1 и 3 при $t = 120$ мин заметно понижается. Происходит это потому, что содержание образовавшегося в них муллита, вызывающего рост пористости и определенную деструкцию материала, примерно в 2 раза больше, чем в образце 6.

Из рассмотренных и проанализированных данных (рис. 5–10) следует, что заметное спекание образцов всех составов отмечается на стадии нагрева образцов 900–1050 °С. При этом даже при низких значениях усадки (0,15–0,25 %) достигаются высокие значения $\sigma_{изг}$ (65–95 МПа). Значения $\sigma_{изг}$ образцов на основе ВКВС боксита (без добавок ВДКС) после обжига при 1000 °С (1 ч) не превышают 60 МПа [4, с. 233]. С учетом данных по химическому составу исходного бок-

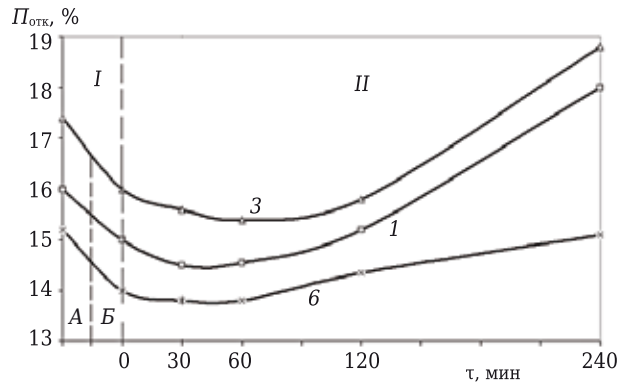


Рис. 9. Влияние продолжительности τ неизотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на открытую пористость $P_{отк}$ образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; А — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); Б — область нагрева 1050–1200 °С

сита [1], в котором находится значительное количество примесей, вполне обоснованно можно считать, что начальная стадия спекания рассматриваемых высокоглиноземистых материалов осуществляется по жидкофазному механизму [15, 16].

Сопоставляя рассмотренные данные с данными, полученными при спекании и кристобалитизации материалов на основе плавленного кварца [5, 7, 14], следует отметить следующее. Начальная стадия спекания образцов на основе ВКВС композиционного состава (см. рис. 5, 6) отмечается при температурах, которые на 70–100 °С ниже температур для кварцевой керамики [5, 7, 14]. Такая существенная разница обусловлена многократно большим содержанием щелочных оксидов в боксите, чем в плавленном кварце. В результате образуется легкоплавкая стеклофаза с пониженной вязкостью по сравнению с этим показателем относительно чистого плавленного кварца [14].

На начальной стадии спекания при близких значениях усадки при обжиге (например,

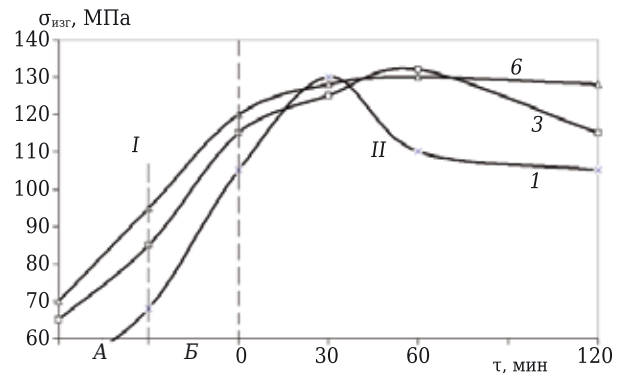


Рис. 10. Влияние продолжительности τ неизотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на показатели предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; А — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); Б — область нагрева 1050–1200 °С

0,3–0,5 %) $\sigma_{изг}$ полученной керамики высокоглиноземистого состава (100–130 МПа) значительно превосходит аналогичные показатели $\sigma_{изг}$ кварцевой керамики (20–30 МПа), что обусловлено различием их структур.

По сравнению с кварцевой керамикой для изученных в настоящей работе материалов характерно достижение высоких показателей $\sigma_{изг}$ при весьма низкой относительной степени их спекания [5, 17], определяемой долей спеченных пор $\Delta P_{отк}$ [5]. При значениях продолжительности изотермической выдержки 30–60 мин $P_{отк}$ по сравнению с исходными показателями понижается только в пределах 1,4–1,9 %. Это соответствует весьма низким значениям доли спеченных пор $\Delta P_{отк}$, равным 0,095, 0,09 и 0,11 образцов 1, 3 и 6 соответственно (см. рис. 9).

Следует отметить, что начальная стадия процесса образования вторичного муллита протекает при низких температурах (1150–1200 °С) и сопровождается определенным ростом $P_{отк}$ и соответствующим уменьшением $\sigma_{изг}$ (см. рис. 9, 10). Между тем для отливок с пониженным содержанием ВДКС (образец 6) повышение $P_{отк}$ незначительно (см. рис. 9), а $\sigma_{изг}$ не уменьшается (см. рис. 10).

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
6. **Sepulveda, P.** Characterization and Properties of Refractory Grade Bauxites / P. Sepulveda, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // Interceram. — 1999. — Vol. 48, № 6. — P. 398–406.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.
8. **Суздальцев, Е. И.** Анализ методов определения фракционного состава суспензий / Е. И. Суздальцев, А. А. Анашкина // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 124–131.
9. **Онищук, В. И.** Особенности высококонцентрированных вяжущих суспензий на основе керамических

Таким образом, исследованы начальные стадии процессов спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава из высокоглиноземистого боксита и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). Изученные ВКВС характеризовались различными содержанием компонентов и дисперсностью частиц твердой фазы. Начальная стадия спекания материалов всех составов наблюдается в интервале 900–950 °С, вторичного муллитообразования — в интервале 1100–1150 °С. В области температур 1150–1200 °С одновременно происходят процессы спекания и муллитизации. При этом в зависимости от состава и дисперсности ВКВС максимальные усадки при обжиге находятся в интервале 0,35–0,60 %. Дальнейшее повышение температуры выше 1200 °С сопровождается ростом и некоторым повышением прочности материалов. При незначительной доле спеченных пор (0,09–0,11) материалы характеризуются высокими показателями предела прочности при изгибе (100–130 МПа) при открытой пористости 14–16 %.

(Продолжение следует)

материалов и силикатных стекол / В. И. Онищук, М. В. Месяц, Е. И. Евтушенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 10. — С. 21–26.

10. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

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

Pivinskii, Yu. E. Study of compaction of high-alumina ceramconcretes. 4. The effect of firing temperature on the properties of a matrix system and on ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 302–309.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.

Pivinskii, Yu. E. Pressure — molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure — induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.

13. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. 1. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

Dobrodon, D. A. Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on

bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

15. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

16. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики. / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана ; 2-е изд. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.■

Получено 19.06.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.

К. т. н. **С. П. Богданов** (✉)

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

УДК 66-996.4:661.882

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

Представлены результаты синтеза карбида титана путем взаимодействия металлического титана с сажей, графитом, алмазом и бутаном в присутствии паров йода. Показано, что йод значительно снижает энергию активации реакции карбидообразования. Установлено, что TiC стехиометрического состава может быть получен при температуре 400 °С. Синтезированы порошки карбида титана с размером блоков от 19 до 30 нм.

Ключевые слова: карбид титана, порошки, йодный транспорт.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана широко используется в керамических и металллокерамических высокотемпературных материалах. Являющийся перспективным материалом для высокотемпературной электроники карбид титана нашел применение в качестве проводящей фазы в керметных резистивных пленках для интегральных схем. Разнообразные требования к свойствам со стороны потребителей, а также широкая область гомогенности TiC и сравнительно дорогостоящее сырье привели к появлению большого числа методов производства различных материалов из карбида титана [1].

Основные методы получения порошков карбида титана можно разделить на три группы:

- восстановление TiO_2 ,
- синтез из порошка металлического титана,
- синтез из галогенидов титана.

Более 80 % карбида титана в промышленности получают из диоксида титана. В основном это связано со сравнительно низкой стоимостью и доступностью TiO_2 . Получение карбида титана

из диоксида титана протекает в несколько стадий: $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti \rightarrow TiC$. В вакууме реакция начинается при 800 °С и быстро протекает при 1200–1400 °С. Для получения товарного продукта проводят выдержку при 1900 °С в течение 0,5 ч. Однако производство TiC в вакууме — малопроизводительный процесс.

В атмосфере аргона добиться степени превращения титана в карбид, близкой к единице, можно при 1900 °С. Снизить температуру полного удаления кислорода можно, уменьшая давление образующегося в реакторе CO, например в потоке инертного газа [1].

Для получения TiC с высоким содержанием связанного углерода при карбидизации TiO_2 рекомендуется использовать сажу марок ПМ-15 и ТГ-10, которые проявляют одинаковую активность на всех стадиях получения TiC из TiO_2 . Отмечается, что другие углеродные материалы (сажа марок ПМ-50 и ПМ-100, ацетиленовая, графит) активны только на ранних стадиях процесса и содержание связанного углерода в TiC в этом случае ниже [2]. Несмотря на высокую степень превращения TiO_2 в TiC, значительное содержание связанного углерода и низкое свободного, полученные порошки TiC содержат 2–5 % кислорода [1], что является недостатком метода.



С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@mail.ru