Компания «Pyrotek Products Ltd», г. Окленд, Новая Зеландия

УДК 666.762.852:621.979.17(931)

# ПРОИЗВОДСТВО КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ НА Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CBЯЗКЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО УДАРНОГО ПРЕССОВАНИЯ

Для эффективной работы печи для плавки алюминия необходим недорогой метод производства огнеупоров для катода ванны восстановления алюминия (aluminium reduction cell cathode). В отличие от метода гидравлического одноосного прессования метод динамического ударного прессования не требует особо прочной конструкции пресс-формы и мощного пресса, т. е. производство огнеупоров в этом случае обходится значительно дешевле. Тщательный подбор гранулометрического состава карбидкремниевого песка и кремнеземистых порошков, а также соблюдение необходимого уровня влажности гранулированной смеси способствуют увеличению плотности упаковки частиц и обеспечивают более высокую плотность сырца. Таким методом можно получать высококачественные изделия, обладающие отличными показателями и долгим сроком службы.

**Ключевые слова:** карбидкремниевые изделия, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-связка, динамическое ударное прессование, азотирование.

#### ВВЕДЕНИЕ

И сследование проводили на предприятии компании «Pyrotek Products Ltd». Исследования финансировались Организацией по исследованиям, науке и технологии по программе GRIF (1999 г.).

Наиболее широко распространенными методами формования инжиниринговой керамики и огнеупоров являются: изостатическое прессование, заливка в форму под давлением методом впрыска, литье под давлением, ленточное литье (tape casting) и одноосное прессование. Метод одноосного прессования характеризуется высокой производительностью, но имеет некоторые ограничивающие факторы: например, с помощью этого метода можно формовать изделия только простой геометрической формы; плотность сырца при этом довольно неоднородна, особенно в направлении усилия прессования, в результате чего возможно расслаивание или возникновение трещин из-за проникшего воздуха и несоблюдения точности размеров. При одноосном прессовании давление высокого уровня воздействует на гранулированный порошок в прессформе, в результате чего имеющийся в порошке воздух выдавливается, а уплотнение порошка достигается при сближении отдельных зерен материала. Для формования крупногабаритных

> ⊠ Кассим аль-Джоубори E-mail: aljoubory@gmail.com

карбидкремниевых блоков компания «Burton Refractories GmbH», Германия, использует 1600-т прессы и очень прочные металлические прессформы, в которых можно получать изделия плотностью 2,62-2,67 г/см<sup>3</sup>. Очень высокое давление оказывает расклинивающее действие на стенки пресс-формы, так как каждое зерно «вталкивается» между двумя или более другими зернами, в результате чего возникают боковые составляющие прилагаемого усилия и движения, которые в конечном счете воздействуют на стенки пресс-формы. Исходное усилие в вертикальном направлении быстро рассеивается на боковые толчки и на трение о стенки пресс-формы, что требует чрезвычайно прочной конструкции пресс-формы. Оставшийся в отпрессованном изделии воздух приводит к его расслаиванию, если давление воздуха больше прочности сырца [1].

Технологию динамического ударного прессования уже много лет используют для формования огнеупорных блоков. Механизация и автоматизация, внедренные в первоначально использовавшийся процесс ручной набивки, явились стимулом для того, чтобы в керамической промышленности начались исследования и вложения средств именно в эту технологию, а не в более дорогую технологию гидравлического одноосного прессования. При использовании этой технологии порошок, находящийся в металлической пресс-форме, подвергается двойному воздействию. Вибрационное усилие большой энергии воздействует на нижнюю плиту штампа, в результате чего воздух выходит из рыхлого материала, а сам материал уплотняется. Затем следует кумулятивное сжимающее воздействие на верхнюю часть материала, осуществляемое мощными пневматическими молотами. Молоты установлены на поперечине пресса. Они передают свою энергию через верхнюю плиту. Величину и длительность воздействия прилагаемого усилия на материал, заполняющий пресс-форму, контролируют тщательной регулировкой продолжительности вибрации и действия молотов, а также в меньшей степени регулировкой опорного давления вибрационной подушки (by changing the vibration cushion support pressure) и давления прессования (down-thrust pressure) на верхнюю плиту в процессе воздействия молотов.

Было обнаружено, что эффективность уплотнения прессуемого порошка зависит от гранулометрического состава частиц, их формы, степени шероховатости их поверхности, трения между частицами, химического состава их поверхности и типа применяемых добавок и связок [2, 3]. Главное условие для повышения плотности упаковки частиц заключается в тщательном подборе частиц таких размеров, чтобы пустоты между крупными частицами были заполнены более мелкими частицами. В этой связи в настоящей работе была использована модель непрерывного рассева на фракции. Эта модель была предложена Андреасеном (Andreasen) и детально разработана Функом и Дингером (Funk and Dinger) [4]. Модель выглядит следующим образом:

 $CPFT/100 = [(D - D_s)/(D_L - D_s)]^q,$ 

где CPFT — это суммарный процент частиц, диаметр которых меньше диаметра D; D<sub>s</sub> — диаметр мелких частиц; D<sub>L</sub> — диаметр самых крупных частиц в составе; д — коэффициент распределения. Теоретическая максимальная плотность достигается при q = 0,37, но любое отклонение от этого показателя меняет оптимальную величину. Под отклонением подразумеваются изменение формы частиц, отклонение от сферической формы, неверно подобранное количество частиц в каждом классе размеров и т. д. Модель послужила основанием для разработки компьютерной программы Тоддом Сандером (Todd Sander) [5]. Модель используется в этой программе для расчета процентного состава отдельных компонентов шихты определенного гранулометрического состава. Именно это послужило исходной точкой проводимого исследования; действительный гранулометрический состав всех компонентов шихты подбирали в ходе промышленных испытаний.

Карбидкремниевые огнеупоры на связке из нитрида кремния отлично подходят для футеровки стен. Изделия характеризуются очень хорошей стойкостью к окислению, устойчивостью к коррозии и эрозии, повышенными электрическим сопротивлением и теплопроводностью, очень высокой прочностью и низкой открытой пористостью. Карбидкремниевые блоки, обладающие высокой точностью размеров, обжигали в регулируемой азотсодержащей атмосфере высокотемпературной печи. В печи были созданы условия для твердофазовой реакции исходных компонентов шихты с измельченным металлическим Si, в результате чего получилась матрица из кристаллов SiN<sub>3</sub>, в которые были заключены зерна SiC. Диффузия азота в пустоты между частицами и последующая реакция с частицами Si приводила к их расширению на 21,6 %. Благодаря этому поры материала заполнялись, масса увеличивалась на 66,5 %, что повышало плотность блока в процессе азотирования.

# ПОДГОТОВКА СМЕСЕЙ

В исследовании использовали SiC фирмы «Alcoa Inc.», США, марки ЕС6 и фирмы «Wacker-Chemie GmbH», Германия, гранулометрического состава (continuous particle size distribution mesh) от 8 до 1000 меш. Кроме того, использовали также пыль металлического кремния с  $d_{50} = 1,7$  мкм и его более крупную фракцию 220 меш фирмы «Simcoa», Австралия. После введения данных по этим компонентам в компьютерную программу были получены исходный состав каждого компонента смеси и его относительное содержание, при котором можно достичь наибольшей плотности упаковки частиц. Для подбора модели гранулометрического состава была использована сетка Уокера (Waker) размерами ячейки 8-10 меш, которая заменила сетку с размерами ячейки 6-10 меш фирмы «Alcoa Inc.». Сетки Уокера больше подходят к форме частиц SiC, но стоят дороже.

После смешивания, формования, сушки и обжига исходного состава необходимые физические показатели материала не были достигнуты, поэтому потребовались дальнейшие испытания. Было приготовлено более 50 составов с различными сочетаниями компонентов. Из этих составов были сформованы блоки определенного размера для реальной оценки плотности сырца, изделий после обжига и их физических свойств. У всех составов в двух смесях (см. таблицу) показатель плотности сырца оказался достаточно высоким, что позволило спрогнозировать плотность изделия после обжига на уровне более 2,6 г/см<sup>3</sup>. Именно на этот показатель ориентируется исследовательское и техническое подразделение компании по производству алюминия «Comalco Aluminium Ltd»,

| и изделия после обжига, %  |                      |                       |                       |                 |                 |                  |                  |                      |              |                 |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------------|--------------|-----------------|
| Шихта*   | SiC<br>(8–10<br>меш) | SiC<br>(10–18<br>меш) | SiC<br>(18–35<br>меш) | SiC (80<br>меш) | SiC (36<br>меш) | SiC (220<br>меш) | SiC (400<br>меш) | SiC<br>(1000<br>меш) | Si<br>(пыль) | Si (220<br>меш) |
| A  | 9,0                  | 32,6                  | 5,9                   | 17,2            | 14,5            | 1,7              | 3,1              | 2,8                  | 7,6          | 5,4             |
| В  | 13                   | 20                    | 20                    | 20              | 0               | 7                | 10               | 0                    | 7,78         | 2,22            |
| * К каждой смеси добавляли 1 % твердого PVA (6.25 кг 16 %-ного раствора) + 0.5 % РЕG400. |                      |                       |                       |                 |                 |                  |                  |                      |              |                 |

\_\_\_\_\_\_

Австралия, — этот показатель гарантирует получение желаемых свойств крупногабаритных блоков марки Bell Bay, которые применяются в плавильных печах.

Метод подготовки смесей, применение добавок, пластификаторов и связок влияют на окончательный выбор исходных компонентов. Это была наиболее важная часть процесса производства. Сухая шихта каждого состава была помещена в смеситель «Cumflow». Это барабанный смеситель с турбосмешивающим устройством (turbo mixing facility). Смеситель фирмы «Muller», Германия, также использовали для оценки влияния интенсивности перемешивания на конечную плотность упаковки частиц. Для получения однородной смеси более крупные фракции SiC загружали первыми, далее добавляли более мелкие фракции, причем делали это при включенном смесителе. Затем загружали крупнозернистый SiC, и перемешивание продолжалось еще 10 мин, а затем в смесь добавляли порошкообразный металлический Si. После получения однородной смеси в нее медленно вводили связку РVA, а затем раствор PEG400; смеситель при этом не выключали. Чтобы разрушить крупные агломераты и получить свободно растекающийся материал, каждая смесь перед прессованием была пропущена через сито с размерами ячеек 3-5 мм.

# ФОРМОВАНИЕ

Для изготовления блоков размерами 409 × ×485 × 75 мм была взята пресс-форма из легкого конструкционного металла с закаленными поверхностями. Из полусухих смесей гранулированного порошка прессовали изделия толщиной до 10 мм в пресс-формах с четырьмя ячейками размерами 194 × 234 × 170 мм. Порошок определенной плотности был загружен в пресс-форму и отпрессован на ударном прессе «Butler» (рис. 1, а). Параметры прессования: длительность вибрации (VT), давление вибрационной воздушной подушки (VC), длительность воздействия молотов (HT) и давление в направлении усилия прессования (DT). Было проведено исследование параметров пресса и всех переменных ве-



Рис. 1. Пвойной пресс «Butler» типа DL4X компании «Butler Impact Technology Ltd», Великобритания (a), и работающая на газе печь «NiBek» компании «NiBek Ltd», Великобритания (б)

личин для достижения наибольшей плотности сырца. Было обнаружено, что при увеличении длительности вибрации происходит расслоение крупных частиц в верхней части блока, что мешает дальнейшему уплотнению и приводит к неоднородной плотности по толщине изделия. Излишнее воздействие молотом обеспечивало высокую плотность блоков. При этом наблюдалась общая тенденция к увеличению кажущейся плотности отпрессованного изделия при повышении влажности смеси. Было замечено, что при увеличении влажности смеси можно получить высокую плотность сырца, используя при этом меньше энергии. Большая влажность обеспечивает слабое сцепление частиц и появление перепрессовочных трещин в направлении, перпендикулярном усилию прессования. Это обнаруживалось после извлечения блока из пресс-формы или на стадии сушки. Растягивающие усилия от воздействия остающегося в изделии воздуха отрицательно воздействуют на связку PVA и на силы сцепления, что приводит к образованию трещин. Показатели DT и VC изменялись от 55 до 90 psi (1 psi = 6894,76 Па) для порошка определенной влажности при фиксированных значениях VT и HT, но разница плотности сырца составляла при этом не более 1 %. Следует соблюдать баланс между содержанием влаги и различными параметрами прессования, чтобы получить желаемую плотность сырца и полностью проазотированные блоки. В составе А влажностью 4,0 % была достигнута плотность сырца 2,61 г/см<sup>3</sup>, а у состава В с бо́льшим содер-

# ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ



**Рис. 2.** Режим азотирования при обжиге крупногабаритных SNBSC-блоков

жанием мелкой фракции и влажностью 3,6 % при тех же условиях прессования была получена плотность сырца 2,54 г/см<sup>3</sup>.

# АЗОТИРОВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чтобы устранить образование трещин и возможное разрушение блоков в процессе азотирования потребовалась тщательная сушка отпрессованных блоков при комнатной температуре и в сушилке при 110 °С. Затем высушенные блоки были помещены в закрытый герметичный муфель и обожжены в печи «NiBek» (рис. 1, б) под избыточным давлением N<sub>2</sub>. Режим азотирования был подобран таким образом, чтобы достичь полной реакции по всей толщине крупногабаритного блока. Выдержку повышали с ростом температуры азотирования для того, чтобы увеличить скорость диффузии N<sub>2</sub> по толщине изделия. При слишком быстрой исходной скорости нагрева происходили расплавление и комкование кремнеземистого порошка (точка плавления 1410 °C), в результате чего полного азотирования изделий достичь было невозможно [6]. Режим азотирования, включая такие параметры, как линейное изменение температуры, выдержка и скорость потока азота, показан на рис. 2.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И РАССУЖДЕНИЕ

Хотя подбор зерен исходных компонентов по форме, размеру и количеству в смеси является важной задачей и теоретически гарантирует максимальную плотность упаковки частиц, подготовка конечной полусухой смеси со связками и пластификаторами также очень важна. Смешивание и гомогенизация смеси являются ключевым фактором, влияющим на конечную плотность сырца. Хотя после смешивания в смесителе «Muller» получается более высокий показатель плотности сырца, чем в смесителе «Cumflow», интенсивное турбоперемешивание



Рис. 3. Полностью проазотированные SNBSN-блоки

ведет к образованию порошка, насыщенного воздухом. С таким порошком легко работать и заполнять им пресс-форму, но трудно прессовать и достичь нужной плотности сырца.

Динамическое ударное прессование заключается в применении высокого давления не непрерывно, а с интервалами. За первоначальной вибрацией под нагрузкой следует прессование с интервалами под высоким ударным давлением, в результате чего находящийся в шихте воздух легко выходит, меняется положение зерен относительно друг друга; получается высокая плотность упаковки частиц. Были получены блоки размерами 75 × 409 × 489 и 194 × 234 × 170 мм с высокой плотностью (рис. 3). Один из блоков был разрезан по центру: он оказался однородным по цвету и структуре от сердцевины до краев, без следов расслаивания. Из центральной части блока были вырезаны куски для определения пористости и плотности, а также для анализа методом рентгеновской дифракции фирмой «Industrial Research Ltd», Новая Зеландия. По стандарту ASTM C133 были определены пределы прочности при сжатии и изгибе. Показатели образцов представлены ниже:

| Плотность, г/см <sup>3</sup> :                                |      |
|---|------|
| кажущаяся   | 2,65 |
| истинная  | 3,17 |
| Пористость, %:  |      |
| открытая  | 16,5 |
| закрытая  | 3,9  |
| Предел прочности, МПа:  |      |
| при сжатии  | 197  |
| при изгибе  | 25,4 |
| Модуль упругости, ГПа   | 131  |
| Средний ТКЛР (100-1000 °С), 10 <sup>-6</sup> °С <sup>-1</sup> | 4,2  |
| Теплопроводность, Вт/(м · К), при средней                     | ,    |
| температуре. °С:  |      |
| 300   | 21.4 |
| 540   | 17.1 |
| 720   | 14.2 |
| Химический состав. %:   | ,-   |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>                                | < 22 |
| SiC   | >78  |
| 010   |      |



**Рис. 4.** Увеличение массы блоков SNBSC при различной температуре



Рис. 5. Рентгенограмма сечения обожженного блока

Термостойкость является показателем, определяющим механические и термические свойства огнеупора. После проведения 5 циклов быстрого нагрева до 1100 °С и охлаж-

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Kaiser, A.* Fast acting Vacuum Device — Guaranteed Quality for Pressed refractories / *A. Kaiser, R. Kremer //* Interceram, Refractories manual. — 2003. — P. 28–33.

2. *Zheng, J.* Reed dependence of compaction efficiency in dry pressing on particle size distribution / *J. Zheng, W. Carlson, J. Reed* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, Issue 9. — P. 2527.

3. **Ortega, F. S.** Optimizing Particle Packing in Powder Consolidation / F. S. Ortega, R. G. Pileggi, P. Sepulvede, V. C. Pandolfelli // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1999. — Vol. 78, Issue 8. — P. 106.

4. *Funk, J. E.* Particle Packing. Part IV – Application of particle Size Distribution Concepts / *J. E. Funk,* 

дения в воде комнатной температуры на контрольных образцах не было замечено ни одной трещины. Образцы продемонстрировали также хорошую стойкость и отсутствие смачивания при воздействии расплавленного алюминия и криолита. Контрольные образцы погружали в расплавленный алюминий и вращали с частотой 23 об/мин при 800 °С в течение 72 ч. Затвердевший алюминий и окалина на поверхности образцов легко удалялись. Было проведено также испытание с криолитом: образцы погружали в него и вращали при 1000 °С в течение 72 ч. Минимальные физические изменения образцов указывали на их хорошую стойкость к воздействию криолита. Стойкость к окислению была протестирована на образцах размерами 25 × 25 × 100 мм в течение 12 ч при различных температурах до 1450 °C. Затем было определено увеличение массы образцов (рис. 4).

На рентгенограмме видно, что блок содержит SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> только там, где основной фазой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> является  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 5). Иглообразная форма частиц  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> придает более высокую прочность обожженному материалу, но низкий показатель предела прочности при изгибе можно объяснить возможными поверхностными потоками, возникающими при изгибе образцов в трех точках.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа исследования технологии динамического ударного прессования, применяемого фирмой «Pyrotek» в качестве нового метода для производства высококачественных огнеупоров, прошла успешно и достигла своих целей. Высококачественные стеновые карбидкремниевые изделия на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-связке для печей плавки алюминия и для других областей применения продемонстрировали очень хорошие показатели. Программа раскрыла новые возможности на заокеанских рынках для высококачественных неоксидных огнеупоров фирмы «Pyrotek».

D.R.Dinger // Interceram. — 1994. — Vol. 43, № 5. — P. 350-353.

5. *Sander, T.* Department of Ceramic engineering / *T. Sander,* — Rolla : University of Missouri, USA, 1999.

6. *Riley, F. L.* Reaction Bonded Silicon Nitride / *F. L. Riley* // Material Science Forum. — 1989. — Vol. 47. — P. 70–83. ■

Получено 10.09.13 © Кассим аль-Джоубори, 2014 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)

18