

К. Т. Н. В. А. Дороганов (✉), К. Т. Н. Н. А. Перетокина, К. Т. Н. Е. А. Дороганов,
Д. Т. Н. Е. И. Евтушенко, О. Ю. Данилова

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

УДК 666.9:666.762.852:532.15

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В работе изучено влияние добавок нанокремнезема на реологические свойства суспензий карбида кремния, а также на физико-механические характеристики образцов композитов на ее основе. Установлено, что модифицирование нанокремнеземом вяжущего приводит к снижению его оптимальной концентрации в композиционном материале на 5–10 % при одновременном улучшении эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: карбид кремния, нанокремнезем, огнеупоры, искусственные керамические вяжущие (ИКВ).

В различных отраслях техники широко применяются разнообразные материалы на основе карбида кремния. Большинство этих материалов представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC цементированы связками на основе оксидных, нитридных и силановых систем [1]. Получение этих видов материалов связано с высокотемпературными процессами, которые требуют больших энергозатрат и специального оборудования. Одним из возможных альтернативных методов получения карбидкремниевых материалов является способ, основанный на использовании искусственных керамических вяжущих (ИКВ) карбида кремния, получаемых по технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [2, 3].

Ранее проведенные исследования [4] показали, что на основе карбида кремния можно получать искусственное керамическое вяжущее, которое характеризуется тиксотропно-дилатантным характером реологического поведения, высокой объемной концентрацией твердой фазы ($C_V = 0,60 \div 0,63$) и значительной полидисперсностью ($K_n = 5,5$); при этом содержание наночастиц, синтезируемых в процессе специального помола, составляет до 0,5 %. Установлено [5], что при модификации ИКВ карбидкремниевым составом огнеупорной глиной [6] можно получать карбидкремниевые композиты с высокими физико-механическими показателями. Поскольку SiC характеризуется повышенной твердостью, в про-

цессе помола синтез наночастиц, которые значительно влияют на свойства получаемого вяжущего, затрудняется [2]. В связи с этим в настоящей работе изучается влияние дополнительного введения (модифицирования) в ИКВ карбидкремниевый состав наночастиц на различные свойства суспензии и композитов на ее основе. В качестве модификатора использовали нанодисперсный кремнезем Ludox (зарегистрированная торговая марка «GRACE Davison») марок SM, HS-40, AS-40 и TMA, который использовали в ряде ранее проведенных исследований [7, 8].

При введении в ИКВ карбида кремния до 1 % нанокремнезема содержание наночастиц в системе увеличивается до 1,5 %, что в 2 раза выше, чем в системе с глинистым модификатором (до 0,75 %), но при этом влажность системы практически не изменяется и остается в пределах 16–17 %. В результате этого можно относительно четко проследить влияние наночастиц на реологические свойства ИКВ карбида кремния, что подтверждается данными реологических исследований (рис. 1).

При введении нанодисперсного кремнезема в ИКВ карбида кремния наблюдается изменение эффективной вязкости вяжущего в зависимости от марки нанокремнезема. Так, при использовании марки SM (см. рис. 1, а) при концентрации до 0,5 % происходит снижение вязкости практически в 2–3 раза; при этом тип течения практически не изменяется и остается тиксотропно-дилатантным. При повышении содержания SM до 1 % вязкость вяжущего возрастает практически в 4 раза, и система характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером течения. Остальные марки нанокремнезема HS, TMA и AS (см. рис. 1, б–г) в основном повышают эффективную вязкость вяжущего, особенно в области низких



В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

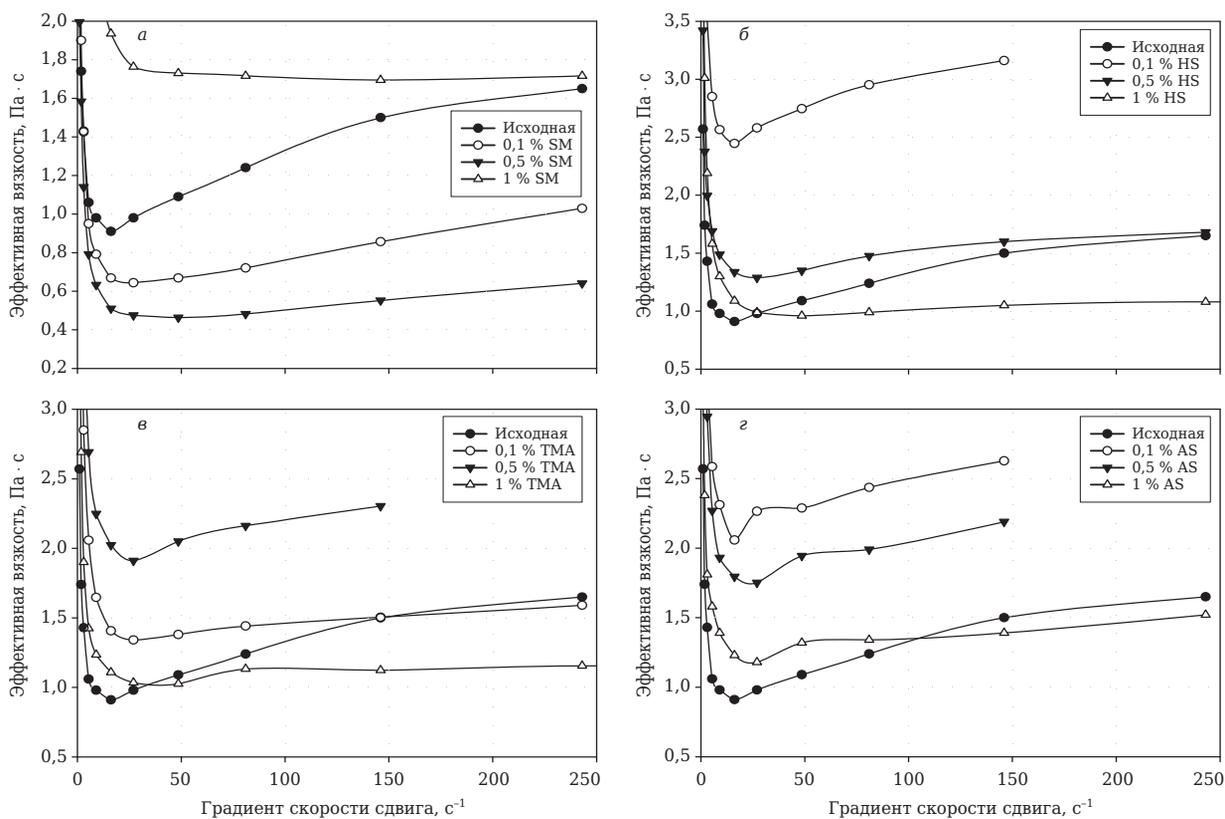


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ карбида кремния с различным содержанием нанокремнезема марок SM (а), HS (б), ТМА (в), АС (з)

значений градиента скорости сдвига, и не изменяют характера течения системы даже при максимальной концентрации 1%. Таким образом, минимальные значения эффективной вязкости достигаются при концентрации нанокремнезема марки SM 0,5%.

Для исследования влияния модифицирующего эффекта нанокремнезема различных марок на основные физико-механические свойства образцов ИКВ карбида кремния после термообработки были отформованы кубы с ребром 30 мм методом шликерного литья в гипсовые формы. Образцы высушивали при 100–110 °С до постоянной массы и обжигали при 1300 °С в окислительной среде, а затем после остывания определяли на них основные физико-механические характеристики (рис. 2). Анализ показал, что в результате дополнительного модифицирования ИКВ карбида кремния нанодисперсным кремнеземом различных марок происходят снижение открытой пористости образцов на 4–11 отн.%, повышение плотности материала на 2–3 отн.%, а также прочности образцов (в некоторых случаях более чем 2,5 раза). Таким образом, оптимальными марками нанодисперсного кремнезема являются SM в количестве 0,5% и ТМА в количестве 1%. При этом предел прочности при сжатии отливок

после термообработки при 1300 °С составляет 140–150 МПа, кажущаяся плотность 2,42–2,44 г/см³, открытая пористость 22,0–24,5%.

Одними из важных показателей огнеупорных композиционных материалов являются зерновой состав заполнителя и содержание вяжущего в системе. В данной работе использовали 3-фракционный состав заполнителя на основе карбида кремния, который подбирали по значениям коэффициента упаковки [7, 8]. Заполнитель характеризовался насыпной плотностью 1,90–1,92 г/см³, коэффициентом упаковки 0,58–0,60 при содержании фракции мельче 0,5 мм 40%, 0,5–2,5 мм 20% и 2,5–5,0 мм 40%. На основе подобранного заполнителя оптимального состава были отформованы образцы-кубы с ребром 30 мм методом вибролитья в гипсовые формы и вибропрессованием. В качестве вяжущего использовали ИКВ, модифицированное 0,5% нанокремнезема марки SM. В составах для вибролитья содержание вяжущего варьировалось от 70 до 85%, при этом влажность системы изменялась от 11 до 13%. При вибропрессовании содержание вяжущего составляло 50–60%, влажность 8–10%. Отформованные образцы сушили и подвергали последующей термообработке при 1300 °С, затем на них были определены основные физико-механические характеристики (рис. 3).

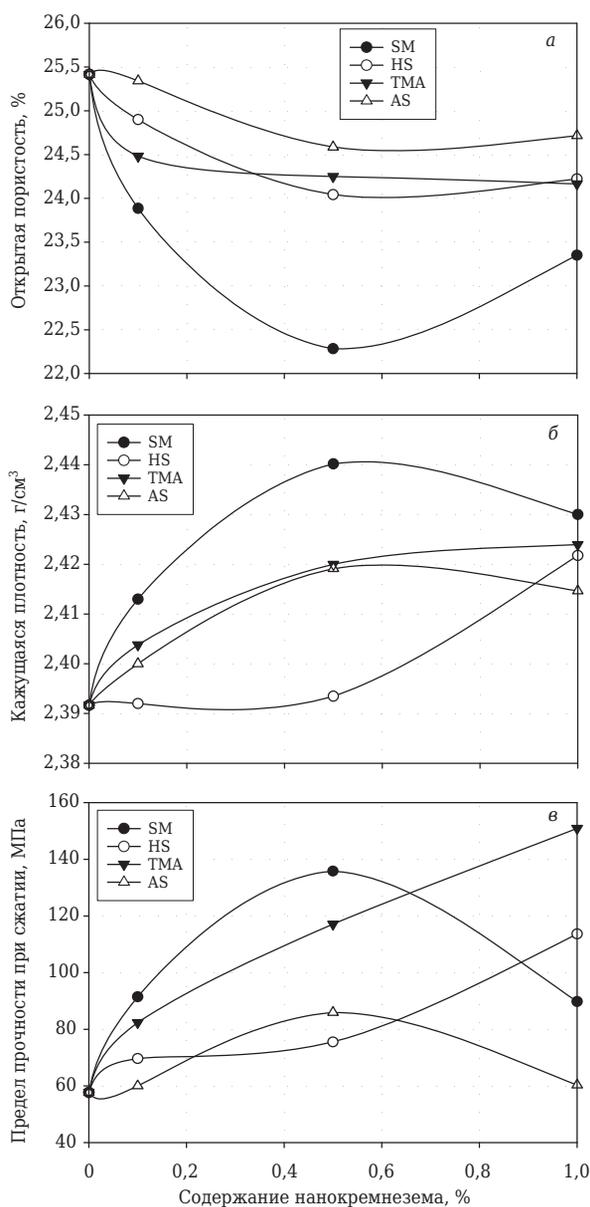


Рис. 2. Зависимости открытой пористости (а), кажущейся плотности (б) и предела прочности при сжатии (в) образцов ИКВ карбида кремния от содержания нанокремнезема различных марок

Анализ представленных данных показал, что метод формования существенно влияет на характер изменения основных физико-механических характеристик. При повышении концентрации ИКВ в системе при вибролитье происходят увеличение открытой пористости (см. рис. 3, а) и снижение кажущейся плотности (см. рис. 3, в) материала при использовании как модифицированного ИКВ, так и немодифицированного. Прочность модифицированной системы с повышением содержания вяжущего снижается (см. рис. 3, д), а у исходного состава наблюдается максимум при 80 % ИКВ. При сопоставительной оценке модифицированной и

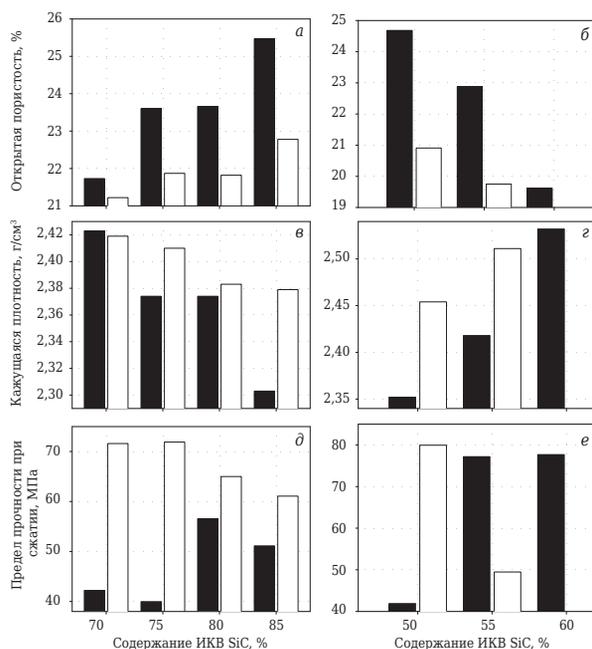


Рис. 3. Диаграммы открытой пористости (а, б), кажущейся плотности (в, г), предела прочности при сжатии (д, е) образцов композиционного материала на основе ИКВ карбида кремния, отформованных вибролитьем (а, в, д) и вибропрессованием (б, г, е): ■ — исходное ИКВ; □ — модифицированное ИКВ

немодифицированной систем установлено, что введение 0,5 % нанокремнезема приводит к снижению открытой пористости композита на 2–12 отн. % и увеличению предела прочности при сжатии на 14–80 отн. %. Из представленных данных, следует, что оптимальным составом для вибролитья является система, содержащая 70–75 % вяжущего на основе ИКВ карбида кремния, при этом образцы композиционного материала после термообработки при 1300 °С характеризуются открытой пористостью 21–22 %, кажущейся плотностью 2,41–2,42 г/см³ и пределом прочности при сжатии 70–73 МПа.

При использовании вибропрессования характер изменения основных физико-механических характеристик образцов другой. Так, при повышении концентрации вяжущего наблюдаются снижение открытой пористости (см. рис. 3, б) и увеличение кажущейся плотности (см. рис. 3, г) композита. Увеличение содержания ИКВ приводит к повышению предела прочности при сжатии образцов на основе исходного вяжущего и к снижению этого показателя у образцов на основе модифицированного ИКВ. Использование наномодифицированной суспензии приводит к снижению открытой пористости на 14 отн. % и увеличению кажущейся плотности на 4 отн. %. Максимальный предел прочности при сжатии композиционных материалов составляет 77–80 МПа, при этом у модифицированной системы

наибольшее значение прочности наблюдается при содержании вяжущего 50 %, а у образцов на основе исходной ИКВ этот предел достигается при содержании ИКВ на 5–10 % выше (55–60 %). Таким образом, из вышеприведенного анализа следует, что при использовании метода вибропрессования оптимальное содержание наномодифицированного вяжущего составляет 50 %, при этом открытая пористость составляет 20,5–21,0 %, кажущаяся плотность 2,45 г/см³, предел прочности при сжатии 80 МПа.

Кроме того, было установлено, что модифицирование ИКВ карбида кремния приводит к

Библиографический список

1. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
3. **Дороганов, В. А.** Разработка и исследование композиционных огнеупорных материалов на основе модифицированных дисперсных систем / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. С. Бельмаз [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 35–41.
- Doroganov, V. A.** Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed systems / V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, N. S. Bel'maz [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 431–437.
4. **Дороганов, В. А.** Высококонтрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.
- Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / V. A. Doroganov, Yu. I. Trepalina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.
5. **Дороганов, Е. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспен-

улучшению основных физико-механических характеристик композиционных материалов — к снижению открытой пористости до 20,5–22,0 % и увеличению предела прочности при сжатии до 70–80 МПа. При этом оптимальное содержание вяжущего снижается на 5–10 % как при вибролитье, так и при вибропрессовании.

* * *

Исследования проводились в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

- зий карбидкремниевый состава / Е. А. Дороганов, В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
6. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны. Монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.
7. **Дороганов, В. А.** Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45–49.

Doroganov, V. A. Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica / V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 6. — P. 409–413.

8. **Онищук, В. И.** Механизм формирования микроструктуры и твердения стекловидного искусственного вяжущего вещества / В. И. Онищук, М. В. Месяц, В. А. Дороганов [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 1. — С. 413–418. ■

Получено 07.05.14

© В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, О. Ю. Данилова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ALUMINIUM 2014

07. - 09. Oktober 2014 | Messe Düsseldorf





OUR KNOWLEDGE:
KEY TO
THE FUTURE



ALUMINIUM 2014
Conference
7-9 October 2014
Congress Center Ost | Düsseldorf

7 – 9 октября 2014 г.

г. Дюссельдорф, Германия

Конференция по алюминию «Алюминий — материал будущего»

www.aluminium-conference.de