Бейюэ Ма[1] (✉), Ин Ли[1], Цян Чжуг[2], Гоцян Лю[1] (✉), Дзинкунь Юй[1]

[1] *Северо-Восточный университет, отделение материаловедения и металлургии, г. Шеньян, Китай*
[2] *Университет Вуллонгонга, отделение инжиниринга механики, материалов и мехатроники, г. Вуллонгонг, Австралия*

УДК 666.762.11+666.762.5+666.762.852+666.762.81].001.5

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C, СОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКУЮ ФАЗУ $LaAl_{11}O_{18}$

В ходе спекания и реакции in situ были получены низкоуглеродистые алюмоциркониевокарбидкремнийуглеродистые композитные огнеупоры системы Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C (далее AZSC-огнеупоры), содержащие керамическую фазу гексаалюмината лантана $LaAl_{11}O_{18}$. Изучено влияние разных пропорций сырьевых компонентов, температуры спекания и количества добавки La_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру, усадку, открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии AZSC-огнеупоров. AZSC-огнеупоры, обладающие хорошими показателями, можно изготовить в течение 3 ч при 1723 и 1773 K. В ходе процесса спекания происходит in situ реакция между $ZrSiO_4$ и C и образуются *t*-ZrO_2, *c*-ZrO_2 и β-SiC; La_2O_3 вступает в реакцию с Al_2O_3 с образованием пластинок $LaAl_{11}O_{18}$ в корундовой матрице. Улучшение свойств AZSC-огнеупоров объясняется образованием в них *t*-ZrO_2, *c*-ZrO_2, β-SiC и $LaAl_{11}O_{18}$.

Ключевые слова: *композитные огнеупоры, система Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C, AZSC-огнеупоры, La_2O_3, реакция в ходе спекания, керамическая фаза, $LaAl_{11}O_{18}$.*

ВВЕДЕНИЕ

Al_2O_3–C-огнеупоры широко используют в качестве функциональных материалов при непрерывной разливке стали в таких изделиях, как стаканы, плиты шиберных затворов, стопоры-моноблоки, благодаря таким их отличным показателям, как высокая прочность, хорошая термостойкость, коррозионная стойкость и т. д. [1–3]. В качестве одного из основных компонентов в Al_2O_3–C-огнеупорах используют природный графит в количестве от 10 до 30 мас. %, что обеспечивает огнеупорам высокую термостойкость, но приводит к их быстрому окислению. Поэтому в состав огнеупоров обычно вводят антиоксиданты для повышения стойкости к окислению и улучшения механических свойств. Антиоксиданты делятся на несколько групп: тонкомолотые порошки металлов, таких, например, как Al, Si, Zn и Al–Si [1, 4]; карбиды — B_4C, SiC, Al_4SiC_4, $Al_8B_4C_7$ и Al_4O_4C [2, 4, 5]; нитриды — Si_3N_4 и сиалон; бориды — LaB_6, WB, TiB_2 и ZrB_2 [6], а также некоторые синтезированные композиты, например ZrO_2–SiC [7] и Al_2O_3–SiC [8]. Имеется информация о том, что при соприкосновении огнеупора с расплавленной сталью в ходе металлургического процесса содержание углерода в стали возрастает. Кроме того, чем выше содержание графита в огнеупорах, тем выше содержание углерода в расплавленной стали, что ведет к серьезному снижению ее качества.

Плавленый SiO_2 и SiC часто добавляют в Al_2O_3–C-огнеупоры благодаря их способности улучшать термостойкость, а также из-за их относительно низкой стоимости. Однако во время службы между C, SiO_2, SiC и находящимися в расплаве стали раскислителями (например, Al и Ti) могут произойти следующие реакции [9]:

$$2C_{тв} + O_{2г} = 2CO_г, \quad (1)$$

$$SiC_{тв} + 2CO_г = SiO_{2тв} + 3C_{тв}, \quad (2)$$

$$SiO_{2тв} + C_{тв} = SiO_г + CO_г, \quad (3)$$

$$2[Al] + 3SiO_г = Al_2O_{3тв} + 3[Si], \quad (4)$$

$$2[Al] + 3CO_г = Al_2O_{3тв} + 3[C], \quad (5)$$

$$3SiO_{2тв} + 3C_{тв} + 4[Al] = 2Al_2O_{3тв} + 3[C] + 3[Si], \quad (6)$$

✉
B. Ma
E-mail: maby@smm.neu.edu.cn
✉
G. Liu
liugq@smm.neu.edu.cn

$$[Ti] + 2SiO_г = TiO_{2тв} + 2[Si], \quad (7)$$

$$[Ti] + 2CO_г = TiO_{2тв} + 2[C], \quad (8)$$

$$SiO_{2тв} + C_{тв} + [Ti] = TiO_{2тв} + [C] + [Si]. \quad (9)$$

Из этих реакций видно, что C, Si и оксидные примеси, такие как Al_2O_3 и TiO_2, могут перейти в расплавленную сталь, снизить степень ее чистоты и, как следствие, ухудшить свойства, а также сократить срок службы конечной продукции. В этой связи в последние годы начали уделять большое внимание разработке нового поколения огнеупоров с низким или даже нулевым содержанием углерода и кремния. Цель настоящих исследований — поиск альтернатив традиционным огнеупорам с высоким содержанием углерода.

Термостойкость и коррозионная стойкость Al_2O_3–C-огнеупоров с низким или нулевым содержанием углерода и кремния заметно ниже, чем у Al_2O_3–C-огнеупоров с содержанием графита от 10 до 30 мас. % [10], из-за значительного уменьшения содержания углерода и свободных добавок, содержащих кремний, таких как плавленый SiO_2 и SiC. Были проведены исследования [1–3, 5, 11, 12], направленные на улучшение свойств огнеупоров с низким или нулевым содержанием углерода, в особенности их термостойкости и коррозионной стойкости. Рунгос и др. (Roungos et al.) обнаружили, что термостойкость Al_2O_3–C-огнеупоров можно улучшить введением в их состав нанотрубок углерода и нанопластинок оксида алюминия [1]. По данным Чжу и др. (Zhu et al.), антиоксиданты Al и Si вступают в реакцию с N_2 с образованием β-сиалона (z = 2) с плоской микроструктурой. Это происходит в присутствии катализатора из нанопорошка никеля, который значительно повышает прочность при высоких температурах и термостойкость низкоуглеродистых Al_2O_3–C-огнеупоров [2]. Ван и др. (Wang et al.) обнаружили, что Al_2O_3–C-огнеупоры, содержащие нанопластинки оксида графена, обладают улучшенными механическими свойствами по сравнению с такими же огнеупорами без добавок [3]. Фань и др. (Fan et al.) сообщают о механизмах образования нитевидных кристаллов или частиц SiC из Si и различных видов углерода и считают, что эти соединения значительно улучшают механические свойства низкоуглеродистых Al_2O_3–C-огнеупоров [5]. Ло и др. (Luo et al.) обнаружили, что Al_2O_3–C-огнеупоры с образовавшимися in situ нитевидными кристаллами SiC, Al_4C_3 и AlN обладают улучшенными микроструктурой и механическими свойствами [11]. Чжун (Zhong) разработал плиты шиберных затворов из материала Al_2O_3–сиалон и низкоуглеродистого Al_2O_3–C-материала, используя в качестве сырья β-сиалон, Al на основе боксита и кремния [12]. Появились сообщения, что некоторые редкоземельные оксиды, такие как La_2O_3 [13, 14], Dy_2O_3 [15], Y_2O_3 [16] и Sm_2O_3 [17], а также их соли можно использовать в качестве добавок к таким материалам, как Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ и AlN. Образующиеся керамические упрочняющие фазы $LaAl_{11}O_{18}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и $SmAlO_3$ значительно улучшают механические свойства и микроструктуру огнеупора. Обнаружено [7], что спекаемость, термостойкость и стойкость к окислению Al_2O_3–C-огнеупоров, содержащих 25 мас. % графита, можно значительно улучшить с помощью добавки порошка ZrO_2–SiC, синтезированного из $ZrSiO_4$ и углерода.

Авторы настоящей статьи изготовили низкоуглеродистые композитные AZSC-огнеупоры, содержащие керамическую фазу $LaAl_{11}O_{18}$. Процесс изготовления происходил в ходе реакции спекания insitu. Исследовали влияние соотношения сырьевых компонентов, температуры спекания, количества добавки La_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру, усадку, открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии AZSC-огнеупоров. Процесс производства огнеупоров был также подробно рассмотрен.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьевые материалы

В качестве сырья для изготовления AZSC-огнеупоров использовали белый плавленый корунд (размер ячейки сита < 1 мм и ≤ 44 мкм, $Al_2O_3 \geq 99$ мас. %), порошок α-Al_2O_3 (размер ячейки сита ≤ 74 мкм, $Al_2O_3 \geq 99$ мас. %), циркон (размер ячейки сита ≤ 44 мкм, $ZrO_2 \geq 66{,}75$ мас. %, $SiO_2 \geq 32{,}34$ мас. %), активный углерод (аналитический реактив, AR), природный графит (C ≥ 98 мас. %), La_2O_3(AR), Y_2O_3(AR) и фенольную смолу. Такие компоненты, как ZrO_2 и SiC, были введены в виде добавки $ZrSiO_4$, углерода и предварительно синтезированных порошков ZrO_2–SiC; La_2O_3 использовали не только как наполнитель, упрочняющий Al_2O_3–C-матрицу, но и как катализатор, ускоряющий химическую реакцию между $ZrSiO_4$ и C; Y_2O_3 использовали в качестве стабилизатора ZrO_2, фенольную смолу — в качестве связки.

Изготовление образцов

Процесс изготовления образцов включал предварительный синтез порошков ZrO_2–SiC и изготовление самих образцов AZSC-огнеупора. Уравнение химической реакции синтеза по-

Таблица 1. **Пропорции сырьевых материалов, мас. %, в образцах AZSC-огнеупоров**

Материал	ZC0	ZC5	ZC10	ZC15	ZC10-L0
Плавленый белый корунд:					
размер ячейки сита < 1 мм	40	40	40	40	40
размер ячейки сита ≤ 44 мкм	48	43	38	33	33
Порошок α-Al_2O_3	6	6	6	6	6
Природный графит	1	1	1	1	1
Синтезированные порошки ZrO_2–SiC	5	5	5	5	5
Общая масса $ZrSiO_4$ и активного углерода ($ZrSiO_4$ + C)*	0	5	10	15	10
Фенольная смола	3	3	3	3	3
La_2O_3	4	4	4	4	0

* Отношение массы $ZrSiO_4$ к массе углерода = 100 : 20.

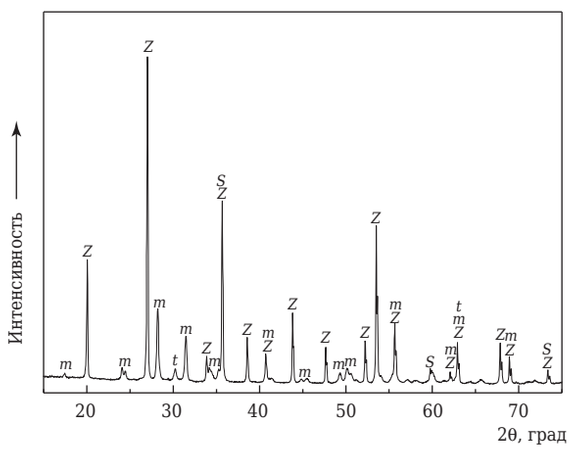

Рис. 1. Рентгенограмма порошков ZrO_2–SiC, синтезированных при 1723 K в течение 2 ч из $ZrSiO_4$ и C: *Z* — $ZrSiO_4$; *m* — *m*-ZrO_2; *S* — β-SiC; *t* — *t*-ZrO_2

рошков ZrO_2–SiC из $ZrSiO_4$ и C можно представить следующим образом: $ZrSiO_4$тв + 3Cтв = = ZrO_2тв + SiCтв + 2COг. Соотношение массы циркона и массы активного углерода 100 : 20. Для образования *t*-ZrO_2 и *c*-ZrO_2 было добавлено 1,5 мол. % стабилизатора Y_2O_3. Сырье было взвешено, исходя из приведенных пропорций, тщательно перемешано. Из смеси под давлением 100 МПа были отпрессованы образцы диаметром 15 и высотой 10 мм, высушены при 393 K, а затем нагреты при 1723 K в течение 2 ч в электропечи. В ходе синтеза в печь непрерывно подавали аргон со скоростью 1,0 л/мин. По достижении определенной температуры система была охлаждена воздухом до комнатной температуры. На рис. 1 показана рентгенограмма порошков ZrO_2–SiC, синтезированных при 1723 K в течение 2 ч из $ZrSiO_4$ и C. Обнаружено, что порошки состоят из $ZrSiO_4$, *m*-ZrO_2, *t*-ZrO_2 и β-SiC. Оказалось, что $ZrSiO_4$ разложился не полностью, что, вероятно, объясняется недостаточно удовлетворительными условиями проведения реакции; *t*-ZrO_2 образовался в результате введения добавки Y_2O_3.

Процесс изготовления образцов заключался в следующем: *1* — сырьевые компоненты были взвешены в пропорциях, приведенных в табл. 1, тщательно перемешаны и отпрессованы под давлением 200 МПа; *2* — образцы диаметром 15 и высотой 15 мм были высушены и обожжены в диапазоне от 1723 до 1823 K в течение 3 ч. Во время обжига в печь непрерывно подавали аргон со скоростью 1,0 л/мин.

Характеристики образцов

Спеченные образцы были исследованы для определения таких показателей, как усадка, открытая пористость, кажущаяся плотность, предел прочности при сжатии. Были проанализированы также их фазовый состав и микроструктура. С помощью метода погружения были определены открытая пористость P_a, %, и кажущаяся плотность D_b, г/см^3. Образцы погружали в воду в условиях вакуума, при этом использовали принцип Архимеда. Усадка по диаметру ΔD, %, и по объему ΔV, %, была рассчитана соответственно по уравнениям (10) и (11), показатели P_a и D_b — соответственно по уравнениям (12) и (13) [18]:

$$\Delta D = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \cdot 100\,\%, \qquad (10)$$

$$\Delta V = \frac{D_0^2 H_0 - D_1^2 H_1}{D_0^2 H_0} \cdot 100\,\%, \qquad (11)$$

$$P_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\,\%, \qquad (12)$$

$$D_b = \frac{m_1 d}{m_3 - m_2}, \qquad (13)$$

где D_0 и H_0 — диаметр и высота образцов до обжига, мм; D_1 и H_1 — диаметр и высота образ-

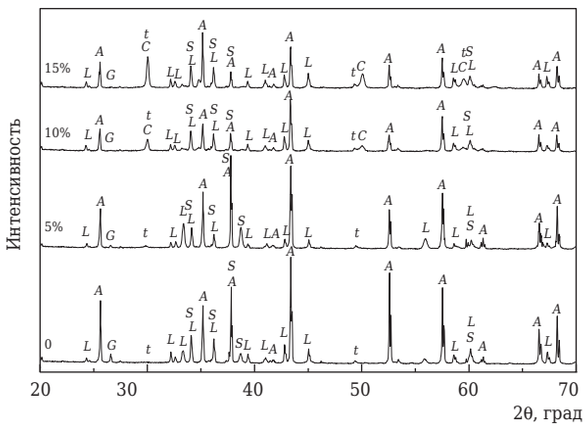

Рис. 2. Рентгенограмма образцов AZSC-огнеупоров с содержанием ($ZrSiO_4$ + C) от 0 (ZC0) до 15 мас. % (ZC15): *A* — Al_2O_3; *C* — *c*-$Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$; *t* — *t*-$ZrO_2$; *S* — β-SiC; *L* — $LaAl_{11}O_{18}$; *G* — графит. Образцы были спечены при 1773K в течение 3 ч

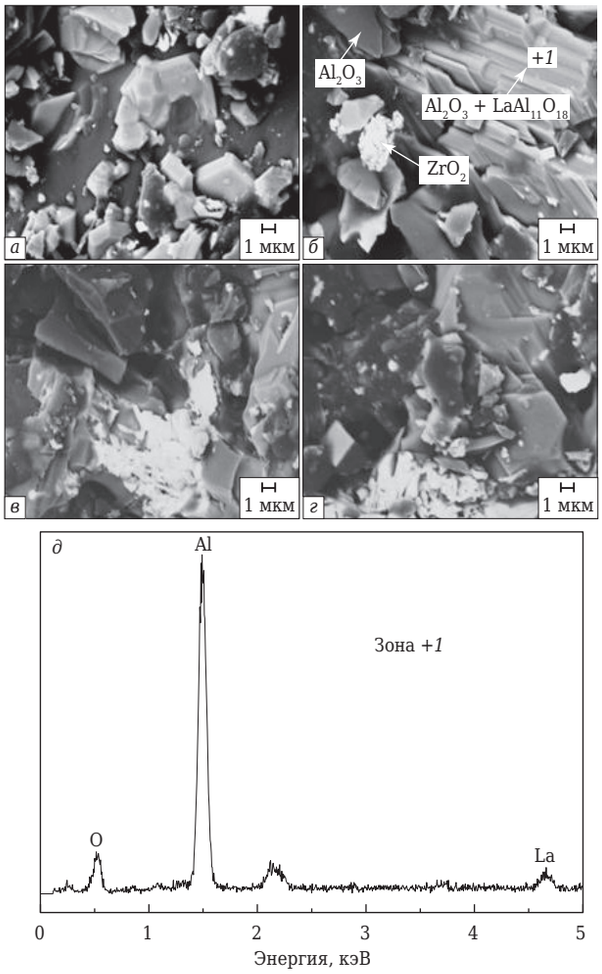

Рис. 3. SEM-изображения в отраженных электронах образцов AZSC-огнеупора с различным содержанием ($ZrSiO_4$ + C): *а* — образец ZC0; *б* — ZC5; *в* — ZC10; *г* — ZC15; *д* — EDS-кривая зоны *+1* образца ZC5 (см. рис. 3, *б*). Образцы спечены при 1773 K в течение 3 ч

цов после обжига, мм; m_1 — масса образца, высушенного на воздухе, г; m_2 — масса образца в воде, г; m_3 — масса образца со свободными пузырьками на поверхности, г; d — плотность воды, г/см^3.

Предел прочности при сжатии образцов определяли на универсальном испытательном устройстве CMT5105 при интенсивности нагрузки 0,5 мм/мин с применением расчетного уравнения $CS = P/A$, где CS, P и A — показатель предела прочности при сжатии, МПа, при максимальной нагрузке P на образец до его разрушения, Н, и площади S сжатой зоны образца, мм^2. Фазовый состав обожженных образцов был исследован методом рентгеновской дифракции (XRD, Cu *K*α-излучение, 30 кВ, 30 мА), микроструктуру изучали на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (SEM + EDS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние пропорций сырьевых компонентов

На рис. 2 и 3 показаны рентгенограмма и изображения в отраженных электронах образцов AZSC-огнеупоров с содержанием ($ZrSiO_4$ + C) от 0 до 15 мас. %. Образцы были спечены при 1773 K в течение 3 ч. Из рис. 2 видно, что пропорции сырьевых компонентов сильно влияют на фазовый состав образцов. Образец без $ZrSiO_4$ и C (ZC0) состоял из корунда, *t*-ZrO_2, β-SiC, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита. Соединения *t*-ZrO_2 и β-SiC получались не только из синтезированных порошков ZrO_2–SiC, но и из продуктов реакции между не вступившими во взаимодействие $ZrSiO_4$ и C в процессе синтеза (см. рис. 1); La_2O_3 вступил в реакцию с Al_2O_3 с образованием $LaAl_{11}O_{18}$. В образцах ZC5, ZC10 и ZC15 обнаружен *c*-ZrO_2 (*c*-$Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$), что можно объяснить реакцией восстановления между $ZrSiO_4$ и C, а также стабилизирующим действием добавки Y_2O_3; $ZrSiO_4$ вступил в реакцию взаимодействия с C с образованием *m*-ZrO_2 и β-SiC; *m*-ZrO_2 полностью перешел в *c*-ZrO_2 при стабилизирующем воздействии Y_2O_3. С повышением массовой доли $ZrSiO_4$ и C постепенно увеличивалась интенсивность пика ZrO_2, в то время как интенсивность пика корунда снижалась, что объясняется образованием ZrO_2. Во всех образцах не обнаружено явного изменения интенсивности пиков β-SiC, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита. Однако в спеченных образцах с добавкой La_2O_3 $ZrSiO_4$ разложился полностью. Обнаружено [19], что La_2O_3 играет положительную роль в образовании ZrO_2–SiC из $ZrSiO_4$ и C.

Как видно из рис. 3, *а*, в образце ZC0 обнаружено небольшое количество мелких белых ча-

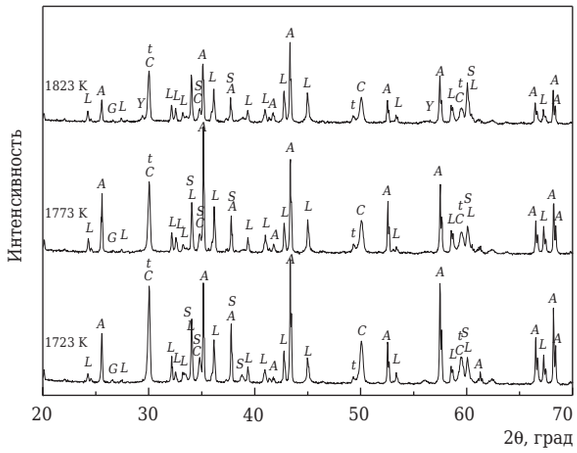

Рис. 4. Рентгенограмма образца ZC15, спеченного при различных температурах (указаны на кривых) в течение 3 ч: *Y* — $Zr_3Y_4O_{12}$; остальные обозначения такие же, как на рис. 2

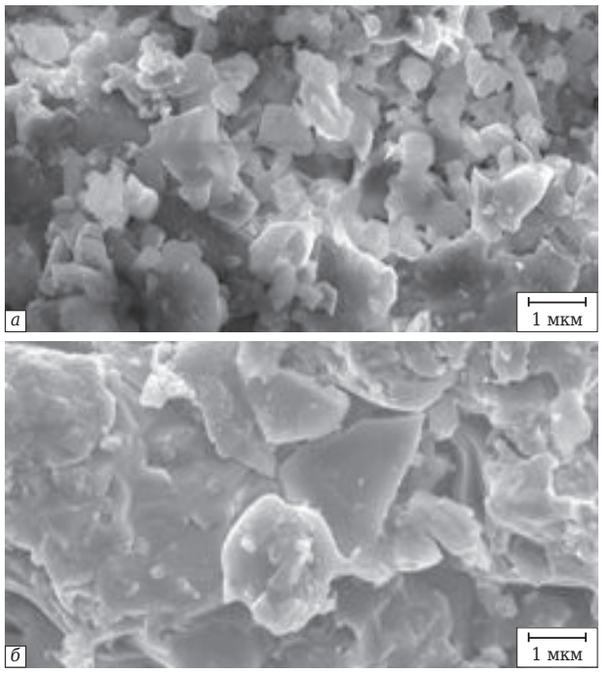

Рис. 5. SEM-изображения образцов ZC15 с содержанием 15 мас. % ($ZrSiO_4$ + C), спеченных при 1723 (*а*) и 1823 K (*б*) в течение 3 ч

стиц со средним размером 1 мкм. В ходе анализа с помощью EDS выявлено, что белые частицы состоят из Zr и O; при дополнительном исследовании методом XRD получены рентгенограммы (см. рис. 2), из которых видно, что это ZrO_2. Видны также более крупные частицы корунда. Матрица состоит из частиц Al_2O_3, включая тонкомолотый порошок корунда и α-Al_2O_3 сырьевых компонентов. При увеличении количества $ZrSiO_4$ и C в образцах (рис. 3, *б–г*) растет число тонкомолотых частиц ZrO_2, наблюдаются также их скопления. На рис. 3, *д* показан график,

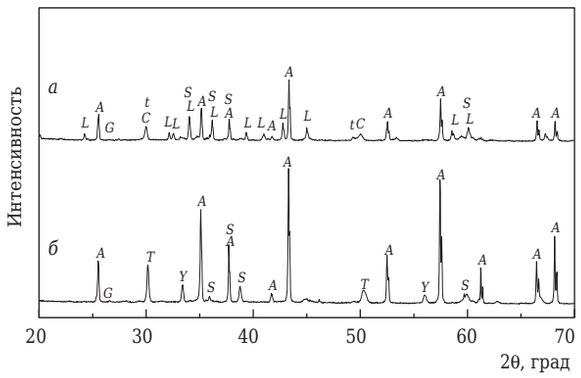

Рис. 6. Рентгенограмма образцов, содержащих 4 мас. % La_2O_3 (ZC10), и без добавки (ZC10-L0): *T* — *t*-$Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$; *m* — *m*-$ZrO_2$; остальные обозначения такие же, как на рис. 4. Образцы спечены при 1773 K в течение 3 ч

полученный с помощью EDS. Пластинчатые белые частицы, показанные на рис. 3, *б*, состоят из Al, O и La. На рентгенограммах (см. рис. 2) видно, что пластинчатые белые частицы — это композит Al_2O_3–$LaAl_{11}O_{18}$, образовавшийся по следующим причинам: в ходе процесса помола мелкие частицы Al_2O_3 были покрыты микропорошком La_2O_3, затем при спекании образца произошла реакция между La_2O_3 и Al_2O_3 и на корундовой матрице образовался $LaAl_{11}O_{18}$.

Влияние температуры спекания

На рис. 4 и 5 показаны рентгенограмма и микроструктура образца AZSC-огнеупора, содержащего 15 мас. % ($ZrSiO_4$ + C) и спеченного при различных температурах в течение 3 ч. Обнаружено, что образцы, спеченные при 1723 и 1773 K в течение 3 ч, состоят из корунда, *t*-ZrO_2, *c*-ZrO_2, β-SiC, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита. Тонкомолотый Al_2O_3 взаимодействует с La_2O_3 с образованием $LaAl_{11}O_{18}$. В ходе реакции между $ZrSiO_4$ и C образуются ZrO_2 и SiC. Следует особо отметить, что $ZrSiO_4$ полностью разложился при 1723 K, хотя по ранее известной информации [7] это должно произойти при 1873 K. При температуре спекания 1823 K обнаружена новая фаза $Zr_3Y_4O_{12}$. Вместе с тем снижается интенсивность пиков корунда, *t*-ZrO_2 и *c*-ZrO_2.

На рис. 5 показана гладкая морфология поверхности. Зерна в образце ZC15, спеченном при 1723 и 1823 K, хорошо сформированы. Средний размер частиц образца, спеченного при 1823 K, больше, чем у образца, спеченного при 1723 K. Плотная микроструктура получена при нагреве образца до 1823 K.

Влияние добавки La_2O_3

На рис. 6 показана рентгенограмма образцов с добавкой 4 мас. % La_2O_3 (ZC_{10}) и без добав-

ки (ZC10-L0). Образцы спечены при 1773 K в течение 3 ч. Фазовый состав образца с добавкой La_2O_3, содержащего 10 мас. % ($ZrSiO_4$ + C), сильно отличается от состава образца без добавки. Образец ZC10 содержит корунд, *t*-ZrO_2, *c*-$Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$, β-SiC, $LaAl_{11}O_{18}$ и графит, $ZrSiO_4$ взаимодействует с C с образованием ZrO_2 и SiC, а появление *t*-ZrO_2 и *c*-$Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$ объясняется стабилизирующим действием Y_2O_3. Содержание $LaAl_{11}O_{18}$ — продукт реакции La_2O_3 с Al_2O_3. Образец ZC10-L0 содержит корунд, *t*-$Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$, β-SiC, $Y_3Al_5O_{12}$ и графит; Y_2O_3 взаимодействует с Al_2O_3 с образованием $Y_3Al_5O_{12}$.

Анализ процессов, происходящих при спекании

AZSC-огнеупоры изготавливали методом спекания с последующими реакциями in situ. Реакции, происходящие в ходе спекания, включают комплексную систему Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2–C и другие химические реакции. Соединения CO, SiO, ZrO, Al_2O_2 и Al_2O являются важными промежуточными газообразными веществами. При изменении пропорций сырьевых материалов и температуры спекания образуются ZrO_2, SiC, Al_4C_3 и ZrC:

$$ZrSiO_4тв = ZrO_2тв + SiO_2тв, \quad (14)$$

$$SiO_2тв + Ств = SiOг + COг, \quad (15)$$

$$SiOг + 2Ств = SiCтв + COг, \quad (16)$$

$$SiO_2тв + 3Ств = SiCтв + 2COг, \quad (17)$$

$$ZrO_2тв + Ств = ZrOг + COг, \quad (18)$$

$$ZrOг + 2Ств = ZrCтв + COг, \quad (19)$$

$$ZrO_2тв + 3Ств = ZrCтв + 2COг, \quad (20)$$

$$Al_2O_3тв + Ств = Al_2O_2г + COг, \quad (21)$$

$$Al_2O_3тв + 2Ств = Al_2Oг + 2COг, \quad (22)$$

$$2Al_2O_2г + 7Ств = Al_4C_3тв + 4COг, \quad (23)$$

$$2Al_2Oг + 5Ств = Al_4C_3тв + 2COг, \quad (24)$$

$$2Al_2O_3тв + 9Ств = Al_4C_3тв + 6COг, \quad (25)$$

$$ZrSiO_4тв + 3Ств = ZrO_2тв + SiCтв + 2COг, \quad (26)$$

$$ZrSiO_4тв + 6Ств = ZrCтв + SiCтв + 4COг, \quad (27)$$

$$2Al_2O_3тв + ZrSiO_4тв + 15Ств = Al_4C_3тв + ZrCтв + SiCтв + 10COг. \quad (28)$$

Свободную энергию Гиббса по реакциям (17), (20) и (25), а также взаимосвязь между парциальным давлением газа CO p_{CO} и температурой *T* можно рассчитать по термодинамическим параметрам, представленным ниже [20, 21]:

Химическая реакция	ΔG_θ, *Дж/моль*
Ств + 0,5O_2г = COг	−114400 − 85,77*T*
Siж + O_2г = SiO_2тв	−946350 + 197,64*T*
Siж + Ств = SiCтв	−114400 + 37,20*T*
Zrтв + O_2г = ZrO_2тв	−1092000 + 183,70*T*
Zrтв + Ств = ZrCтв	−196650 + 9,20*T*
2Alж + 1,5O_2г = Al_2O_3тв	−1682900 + 323,24*T*
4Alж + 3Ств = Al_4C_3тв	−26500 + 95,06*T*

$$\Delta G^0_{19} = 603150 - 331{,}98T \text{ Дж/моль},$$
$$\lg(p_{CO}/p^0) = -1{,}575 \cdot 10^4/T + 8{,}67, \quad (29)$$

$$\Delta G^0_{22} = 666550 - 346{,}04T \text{ Дж/моль},$$
$$\lg(p_{CO}/p^0) = -1{,}7406 \cdot 10^4/T + 9{,}04, \quad (30)$$

$$\Delta G^0_{27} = 2652900 - 1066{,}04T \text{ Дж/моль},$$
$$\lg(p_{CO}/p^0) = -2{,}309 \cdot 10^4/T + 9{,}28. \quad (31)$$

На рис. 7 показано соотношение равновесия конденсированных фаз в системе Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2–C. Графики построены на основе термодинамических данных, полученных по формулам (29)–(31). Видно, что по мере повышения температуры спекания углерод, присутствующий в образце, вступает в реакцию с SiO_2 с образованием SiC по реакциям (14)–(17) и (22), если парциальное давление газа p_{CO} в печи для реакционной плавки остается на постоянном уровне и области устойчивости конденсированных фаз превращаются из Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2–C в Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C, Al_2O_3–ZrC–SiC–C и Al_4C_3–ZrC–SiC–C. Кроме того, если температура остается постоянной, то по мере уменьшения p_{CO} области устойчивости превращаются из Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2–C в Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C, ZrO_2–Si_3N_4–C, Al_2O_3–ZrC–SiC–C и Al_4C_3–ZrC–SiC–C.

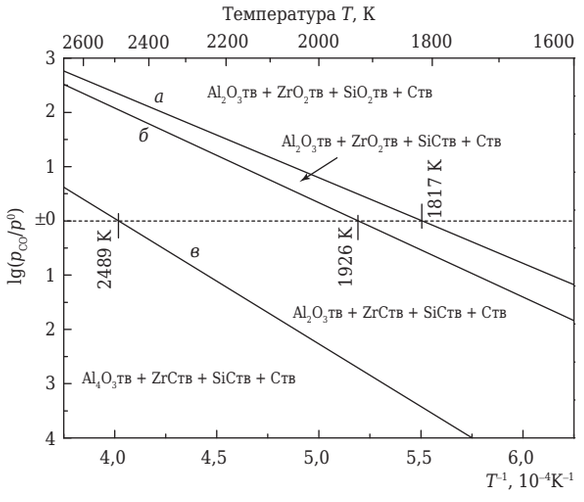

Рис. 7. Диаграмма области преобладания системы Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2–C: *а* — SiO_2тв + 3Ств = SiCтв + 2COг; *б* — ZrO_2тв + 3Ств = ZrCтв + 2COг; *в* — $2Al_2O_3$тв + 9Ств = = Al_4C_3тв + 6COг

Таблица 2. **Спекаемость образцов* и предел прочности при сжатии**

Свойства	Линейная усадка, %			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см^3			Предел прочности при сжатии, МПа
ZC0	0,20;	0,31;	0,22	31,48;	31,15;	31,53	2,68;	2,68;	2,69	—
ZC5	0,92;	0,77;	1,19	33,53;	32,74;	34,12	2,64;	2,63;	2,65	—
ZC10	1,87;	2,09;	2,28	34,43;	33,45;	35,22	2,65;	2,66;	2,66	67,79
ZC15	2,37;	2,77;	2,68	35,58;	35,50;	37,28	2,64;	2,63;	2,63	—
ZC10-L0	—	—	—	—	35,14	—	—	2,63	—	10,31

* Приведены данные для образцов, спеченных при 1723, 1773 и 1823 K соответственно. Прочность определяли на образцах, спеченных при 1773 K.

Видно, что исходная температура образования SiC, ZrC и Al_4C_3 составляет соответственно примерно 1817, 1926 и 2489 K, если p_{CO} = 0,1 МПа. В области Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C необходимы подходящая температура реакции и правильный уровень p_{CO} для того, чтобы получились AZSC-огнеупоры. Обнаружено образование β-SiC, не были обнаружены ZrC и Al_4C_3 (см. рис. 2, 4 и 6). В результате регулирования условий проведения эксперимента были успешно изготовлены AZSC-огнеупоры. Кроме того, при спекании образца с добавкой 4 мас. % La_2O_3 в диапазоне от 1723 до 1823 K в течение 3 ч $LaAl_{11}O_{18}$ образовывался согласно уравнению La_2O_3тв + Al_2O_3тв = = $LaAl_{11}O_{18}$тв.

Спекаемость образцов и их предел прочности при сжатии

В табл. 2 приведены данные по линейной усадке, открытой пористости, кажущейся плотности и пределу прочности при сжатии образцов AZSC-огнеупоров с различным количеством ($ZrSiO_4$ + C), спеченных при 1723, 1773 и 1823 K в течение 3 ч. По мере увеличения количества ($ZrSiO_4$ + C) от 0 до 15 мас. % (образцы ZC0–ZC15) линейная усадка и открытая пористость образцов возросли, в то время как кажущаяся плотность немного снизилась. В ходе реакций, произошедших при спекании образцов, $ZrSiO_4$ вступил во взаимодействие с углеродом с образованием ZrO_2, SiC и CO по реакции (26). Чем выше содержание $ZrSiO_4$ и C, тем больше образуется CO. Повышение температуры реакции не оказало благоприятного влияния на спекаемость образцов.

Следует отметить, что предел прочности при сжатии образцов заметно повысился при введении добавки 4 мас. % La_2O_3. Предел прочности при сжатии образца ZC10, спеченного при 1773 K, достиг 67,79 МПа, что в 5,6 раза больше, чем у образца ZC10-L0 без добавки. Явное улучшение прочности объясняется образованием на корундовой матрице керамической фазы $LaAl_{11}O_{18}$ с пластинчатой микроструктурой. Следует отметить, что кажущаяся плотность изготовленных образцов AZSC-огнеупоров была невелика. В будущих работах следует улучшить механические свойства и спекаемость низкоуглеродистых композитных AZSC-огнеупоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были изготовлены низкоуглеродистые композитные огнеупоры системы Al_2O_3–ZrO_2–SiC–C, содержащие керамическую фазу $LaAl_{11}O_{18}$. Процесс изготовления заключался в спекании при 1723 и 1773 K в течение 3 ч. В качестве основных сырьевых компонентов использовали плавленый белый корунд, циркон, активный углерод и природный графит. Пропорции сырьевых компонентов, температура спекания и введение добавки La_2O_3 влияли на фазовый состав огнеупоров, их микроструктуру, спекаемость и предел прочности при сжатии. Огнеупоры состояли из корунда, *t*-ZrO_2, *c*-ZrO_2, β-SiC, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита; $ZrSiO_4$ вступил в реакцию с C с образованием ZrO_2 и SiC. На корундовой матрице образовалась пластинчатая керамическая фаза $LaAl_{11}O_{18}$ в результате взаимодействия между La_2O_3 и Al_2O_3. Образование *t*-ZrO_2, *c*-ZrO_2, β-SiC и $LaAl_{11}O_{18}$ было благоприятно для улучшения свойств огнеупоров. Образец с 4 мас. % La_2O_3 продемонстрировал более высокий предел прочности при сжатии (67,79 МПа) по сравнению с образцом без добавки.

* * *

Авторы благодарят за финансовую поддержку Фонд фундаментальных исследований Центральных университетов (грант №N120402006), Комиссию по образованию провинции Ляонин (грант №L2012079), Национальный фонд Китая по естественным наукам (грант №51274057) и Национальную программу Китая по высокотехнологичным научным исследованиям (программа 863) (грант №2013AA030902).

Библиографический список

1. ***Roungos, V.*** Improved thermal shock performance of Al_2O_3–C refractories due to nanoscaled additives / *V. Roungos, C. G. Aneziris* // Ceram. Inter. — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 919–927.

2. ***Zhu, B. Q.*** Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al_2O_3–C refractories / *B. Q. Zhu, Y. N. Zhu, X. C. Li, F. Zhao* // Ceram. Inter. — 2013. — Vol. 39, № 6. — P. 6069–6076.

3. ***Wang, Q. H.*** Strengthening mechanism of grapheme oxide nanosheets for Al_2O_3–C refractories / *Q. H. Wang, Y. W. Li, M. Luo* [et al.] // Ceram. Inter. — 2014. — Vol. 40, № 1. — P. 163–172.

4. ***Gokce, A. S.*** The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia–carbon refractory bricks / *A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin* // Ceram. Inter. — 2014. — Vol. 34, № 2. — P. 323–330.

5. ***Fan, H. B.*** Microstructures and mechanical properties of Al_2O_3–C refractories with silicon additive using different carbon sources / *H. B. Fan, Y. W. Li, S. B. Sang* // Mater. Sci. Eng. A. — 2011. — Vol. 528, № 7/8. — P. 3177–3185.

6. ***Li, L.*** Formation of ZrB_2 in MgO–C composite materials using in-situ synthesis method / *L. Li, Y. R. Hong, J. L. Sun* [et al.] // J. Iron Steel Res. Int. — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 70–74.

7. ***Ma, B. Y.*** Synthesis of ZrO_2–SiC composite powder and effect of its addition on properties of Al_2O_3–C refractories / *B. Y. Ma, J. K. Yu* // T. Nonferr. Metal. Soc. — 2007. — Vol. 17, № 5. — P. 996–1000.

8. ***Ma, B. Y.*** Synthesis of Al_2O_3–SiC composite and its effect on the properties of low-carbon MgO–C refractories / *B. Y. Ma, Q. Zhu, Y. Sun* [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 26, № 8. — P. 715–720.

9. ***Basu, S.*** Nozzle clogging behaviour of Ti-bearing Al-killed ultra low carbon steel / *S. Basu, S. K. Choudhary, N. U. Girasen* // ISIJ Int. — 2004. — Vol. 44, № 10. — P. 1653–1660.

10. ***Li, H. X.*** Current situation and development of refractories for clean steel production / *H. X. Li* // 1st China International Refractory Production and Application Conference, Guangzhou, China. — 2011. — P. 193–200.

11. ***Luo, M.*** In situ formation of carbon nanotubes and ceramic whiskers in Al_2O_3–C refractories with addition of Ni-catalyzed phenolic resin / *M. Luo, Y. W. Li, S. B. Sang* [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2012. — Vol. 558. — P. 533–542.

12. ***Zhong, X. C.*** Refractory oxide-nonoxide composites / *X. C. Zhong* // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2007. — Vol. 86, № 9. — P. 62–66.

13. ***Guo, R.*** In situ formation of $LaAl_{11}O_{18}$ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties / *R. Guo, D. Guo, Y. Chen* [et al.] // Ceram. Inter. — 2002. — Vol. 28, № 7. — P. 699–704.

14. ***Jin, X. H.*** Microstructure and mechanical performances of ZTA/$LaAl_{11}O_{18}$ composite prepared by a heterogeneous precipitation method / *X. H. Jin, L. Gao* // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — Vol. 360, № 1/2. — P. 275–279.

15. ***Tripathi, H. S.*** Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy_2O_3 / *H. S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh* // Ceram. Inter. — 2009. — Vol. 35, № 6. — P. 2541–2544.

16. ***Palmero, P.*** Creep behaviour of alumina/YAG composites prepared by different sintering routes / *P. Palmero, G. Fantozzi, F. Lomello* [et al.] // Ceram. Inter. — 2012. — Vol. 338, № 1. — P. 433–441.

17. ***He, X. L.*** Study of rare-earth oxide sintering additive systems for Spark Plasma Sintering AlN ceramics / *X. L. He, F. Ye, H. J. Zhang, L. M. Liu* // Mater. Sci. Eng. A. — 2010. — Vol. 527, № 20. — P. 5268–5272.

18. ***Ma, B. Y.*** Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon / *B. Y. Ma, Y. Li, S. G. Cui, Y. C. Zhai* // T. Nonferr. Metal. Soc. — 2010. — Vol. 20, № 12. — P. 2331–2335.

19. ***Ma, B. Y.*** Phase composition of SiC–ZrO_2 composite materials synthesized from zircon doped with La_2O_3 / *B. Y. Ma, J. K. Yu* // J. Rare Earth. — 2009. — Vol. 27, № 5. — P. 806–810.

20. ***Liang, Y. J.*** Handbook of thermodynamic data in inorganic (in Chin.) ; 2nd ed. / *Y. J. Liang, Y. C. Che*. — Shenyang : Northeastern University Press, 1994.

21. ***Chen, Z. Y.*** Chemical Thermodynamics of Refractories (in Chin.) ; 1st ed. / *Z. Y. Chen*. — Beijing : Metallurgical Industry Press, 2005. ■

Получено 25.06.14
© Бейюэ Ма, Ин Ли, Цян Чжуг, Гоцян Лю, Дзинкунь Юй, 2015 г.
Пер. — ***С. Н. Кляблина*** *(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2014 г.*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г. **г. Гуйлинь, Китай**

www.ccs-cicc.com/CICC-9