

С. В. Зайцев, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов,
д. т. н. Е. И. Евтушенко

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

УДК 666.762.1: 666.792.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ МУЛЛИТОКАРБИДКРЕМНИЕВОГО СОСТАВА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Проведены исследования синтеза искусственных керамических вяжущих муллитокарбидкремниевого состава и композитов на их основе. Исследованы реологические и физико-механические характеристики вяжущих. Установлены закономерности уплотнения композитов в зависимости от условий формования и типа исходного сырья. Показана возможность использования искусственных керамических вяжущих для получения высокоплотных керамических композитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: карбид кремния, искусственные керамические вяжущие, композиты, высокоглиноземистый шамот.

Развитие атомной энергетики, металлургической, машиностроительной и химической отраслей промышленности, авиационной и космической техники невозможно без создания композиционных материалов, пригодных для работы в экстремальных условиях. Такие материалы при агрессивных условиях эксплуатации должны быть работоспособны и надежны. Поэтому разработка и внедрение высокоэффективных материалов, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой весьма актуальную задачу.

В области создания высокоэффективных огнеупорных композитов большой интерес вызывают композиты муллитокорундового состава [1, 2], а также на основе бескислородных соединений, которые характеризуются повышенной стойкостью к воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Одним из самых распространенных бескислородных соединений является карбид кремния. Он обладает хорошими механическими свойствами при комнатной и высоких температурах, высокой теплопроводностью, хорошей химической стойкостью, высокими показателями износо- и коррозионной стойкости [3–5].

Одним из путей повышения эффективности работы композиционных материалов, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных высокотемпературных сред, является добавка в них искусственных керамических вяжущих (ИКВ) различного состава, полученных по технологии высококонцентрированных керамиче-

ских вяжущих суспензий (ВКВС) [6–10]. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования совместного синтеза ИКВ муллитокарбидкремниевого состава на различные свойства суспензии и композитов на ее основе.

В качестве исходного сырья для проведения исследований в данной работе использовали высокоглиноземистый шамот муллитокорундового состава с содержанием Al_2O_3 не менее 75 % и черный карбид кремния (ГОСТ 26327). Синтез ИКВ на основе карбида кремния и шамота проводили методом совместного помола в шаровой мельнице объемом 0,1 м³ с корундовыми футеровкой и мелющими телами в оптимальной области pH при поэтапной загрузке материала с постепенным повышением значения объемной концентрации твердой фазы C_v . Состав смеси для помола был выбран исходя из исследований, проведенных ранее [11], и содержал 70 % высокоглиноземистого шамота и 30 % карбида кремния. После помола суспензии стабилизировались в барабане объемом 0,01 м³ в течение 6 ч путем гравитационного перемешивания. Затем определяли основные характеристики ИКВ. Результаты приведены ниже:

Влажность, %.....	13,8
Плотность, г/см ³	2,41
Время истечения, мин.....	3,0
Содержание частиц, %:	
более 63 мкм.....	4,1
менее 100 нм.....	1,2
Объемная концентрация твердой фазы.....	0,65

Реологические характеристики полученной ИКВ определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров (рис. 1). Анализ реологической зависимости показал, что полученная дисперсная система характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером поведе-



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

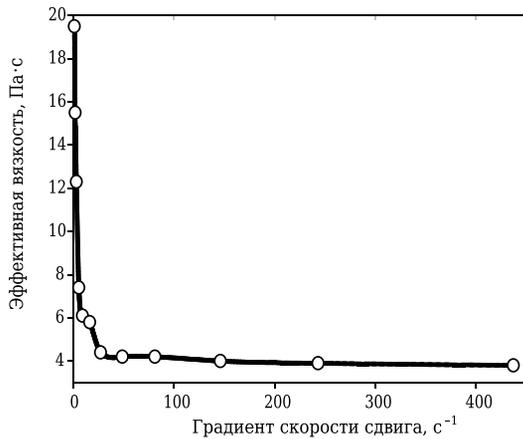


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига муллитокарбидкремниевых ИКВ

ния с повышенными значениями эффективной вязкости. Особенно это проявляется в области низких градиентов скорости сдвига, что отличается от этого показателя ИКВ, полученного раздельным способом [11].

Анализ микроструктуры полученной дисперсной системы, выполненный с помощью сканирующей электронной микроскопии (микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU), показал, что преимущественный диаметр частиц 1–5 мкм (рис. 2). Наличие частиц диаметром менее 100 нм свидетельствует о механохимических процессах, происходящих при помоле. За счет разности в твердости сырьевых компонентов происходит более интенсивное увеличение содержания наночастиц по сравнению с их количеством при раздельном помоле данных материалов [11].

Из синтезированного ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота были отформованы методом шликерного литья в гипсовые формы образцы в виде кубиков с ребром 30 мм. Образцы высушивали при 100–110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и подвергали обжигу в лабораторной электропечи в интервале температур от 1000 до 1300 °С в окислительной среде. Выдержка при максимальной температуре составляла 1 ч. Затем образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры и определяли их основные физико-механические характеристики, представленные на рис. 3.

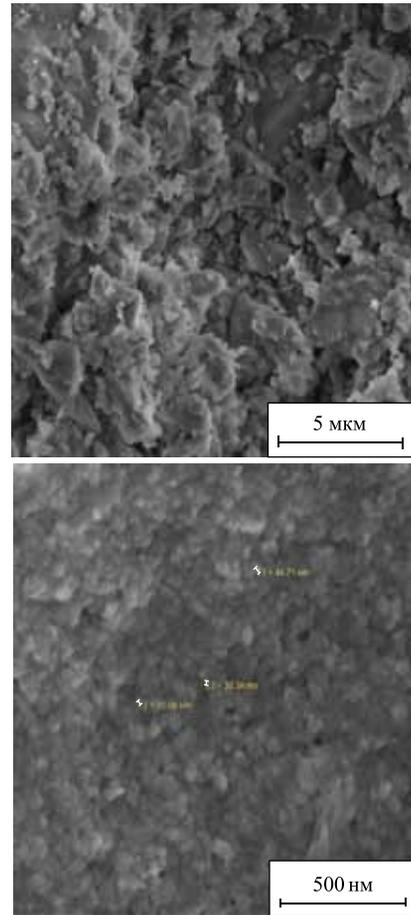


Рис. 2. Микрофотографии частиц твердой фазы муллитокарбидкремниевых ИКВ после сушки

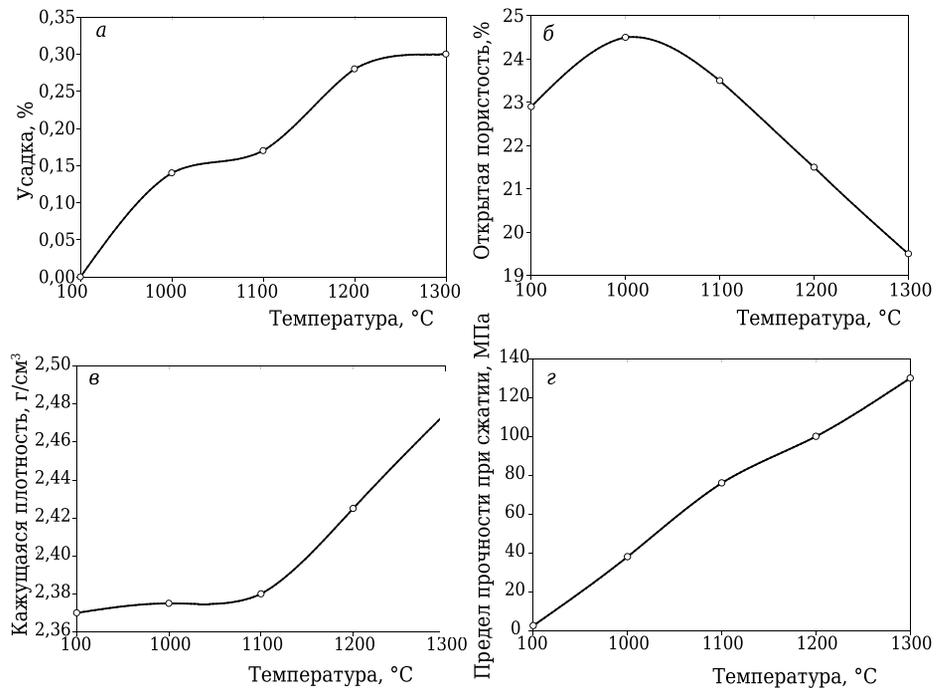


Рис. 3. Зависимость усадки (а), открытой пористости (б), кажущейся плотности (в) и предела прочности при сжатии (г) образцов на основе ИКВ муллитокарбидкремниевых состава от температуры обжига

Образцы на основе муллитокарбидкремниевый ИКВ с повышением температуры обжига до 1300 °С характеризуются незначительным увеличением огневой усадки до максимального значения, не превышающего 0,3 %. Процесс

Таблица 1. **Зерновые составы исследуемого заполнителя**

Состав	Содержание фракций, %, размером, мм		
	<0,5	0,5–2,5	2,5–5,0
1	–	–	100
2	–	100	–
3	100	–	–
4	60	20	20
5	40	40	20
6	40	20	40
7	20	60	20
8	20	40	40
9	20	20	60

Таблица 2. **Составы для формования**

Состав	Содержание вяжущего, %	Содержание заполнителя, %, при формовании	
		вибропрессованием	полусухим прессованием
1	70	30	30
2	60	40	40
3	50	50	50
4	40	60	60
5	30	–	70

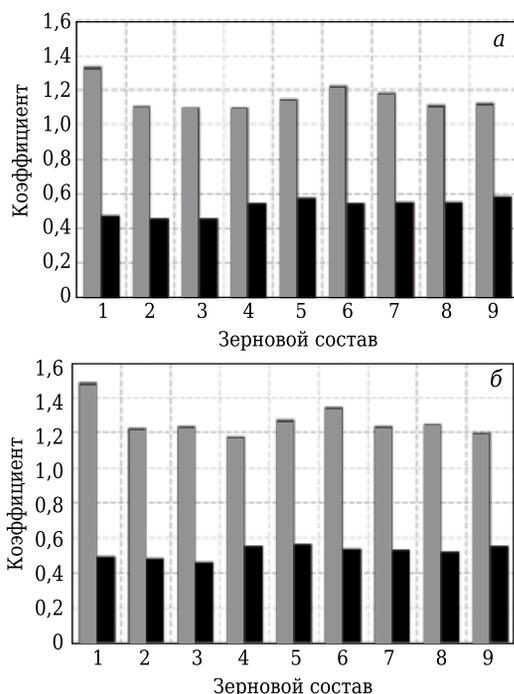


Рис. 4. Диаграммы изменения коэффициента уплотнения (■) и коэффициента упаковки заполнителя (■) в зависимости от фракционного состава (состав указан в табл. 1) при полусухом формовании (а) и вибропрессовании (б)

сопровождается снижением открытой пористости на 3,5–4,0 %, повышением кажущейся плотности на 4–5 % и увеличением механической прочности более чем в 40 раз до максимального значения 130 МПа.

При формировании структуры огнеупорных материалов важную роль играет зерновой состав заполнителя. В этой связи при разработке композитов на основе ИКВ муллитокарбидкремниевый состав был подобран оптимальный трехфракционный зерновой состав заполнителя, соответствующие составы представлены в табл. 1. В качестве заполнителя использовали высокоглиноземистый шамот с содержанием Al_2O_3 , аналогичным содержанию в шамоте для получения суспензии. Оптимальный зерновой состав подбирали по значению коэффициента упаковки $K_{уп}$ и коэффициента уплотнения $K_{упл}$ [12]. На рис. 4 представлены диаграммы изменения значений коэффициентов уплотнения и упаковки заполнителя для вибро- и полусухого прессования. Из анализа диаграмм следует, что для вибропрессования и полусухого формования оптимальным зерновым составом заполнителя является состав 6 (см. табл. 1), который характеризуется повышенными значениями коэффициентов упаковки ($K_{уп}$ равен 0,54 и 0,55) и уплотнения ($K_{упл}$ равен 1,35 и 1,23).

На основе выбранного оптимального зернового состава заполнителя были исследованы различные массы на основе ИКВ муллитокарбидкремниевый состав в соответствии с табл. 2. Экспериментальные образцы (кубы с ребром 30 мм) формовали методом вибро- и полусухого прессования под давлением 50 МПа. После сушки при 100–110 °С образцы подвергали обжигу в окислительной среде при 1300 °С с выдержкой 1 ч. Затем были определены основные физико-механические характеристики (рис. 5).

Из анализа представленных на рис. 5 графиков видно, что при увеличении содержания суспензии с 30 до 50 % происходит снижение открытой пористости на 44–45 % до минимального значения 12–14 %, при этом происходит повышение кажущейся плотности и предела прочности при сжатии до максимальных значений — 2,50–2,55 г/см³ и 75–80 МПа соответственно. При дальнейшем увеличении количества вяжущего от 50 до 70 % происходит ухудшение свойств. Из вышеизложенного следует, что оптимальная концентрация вяжущего в шихте при различном способе формования составляет 50 %, при этом образцы характеризуются максимальными значениями прочности и плотности, а также минимальной пористостью (11,5–12,0 %), при этом огневая усадка не превышает 0,3–0,4 %.

Таким образом, из представленных результатов следует, что при совместном помолу ИКВ на основе муллитокорундового шамота и кар-

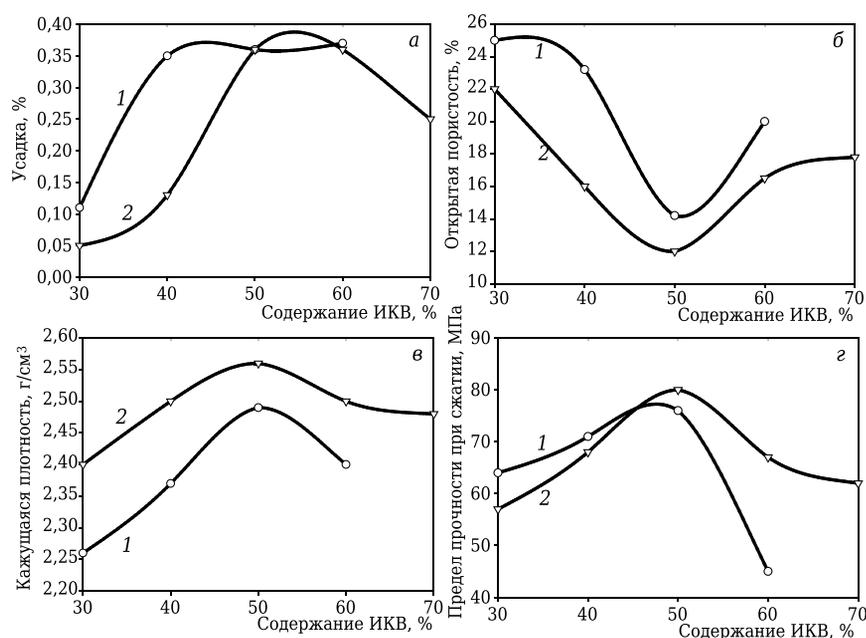


Рис. 5. Зависимость усадки (а), открытой пористости (б), кажущейся плотности (в) и предела прочности при сжатии (г) образцов, отформованных вибропрессованием (1) и полусухим формованием (2), термообработанных при 1300 °С, от содержания ИКВ в формовочной массе

бида кремния происходит эффективный синтез муллитокарбидкремниевой дисперсной системы, характеризующейся высокими физико-механическими показателями при незначительной усадке. Показана возможность использования данной системы в качестве вяжущего для огнеупорных композиционных материалов, характеризующихся низкими показателями открытой пористости (до 14 %) и отличающихся незначительной усадкой (до 0,4 %) при температуре обжига 1300 °С.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-43-08046 и Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

Библиографический список

- Meng, B.** Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials / *B. Meng, P. Jinhui* // *Ceram. Intern.* — 2013. — Vol. 39, Is. 2. — P. 1525–1531.
- Kong, X.** Effects of pyrolusite additive on the microstructure and mechanical strength of corundum-mullite ceramics / *X. Kong, T. Yuming, C. Yuesheng* // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 3, Part B. — P. 4294–4300.
- Kwang-Young, L.** Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics / *L. Kwang-Young, K. Young-Wook, J. Kwang* // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 7, Part B. — P. 10577–10582.
- Филонов, К. Н.** Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / *К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен, К. Н. Филонов* // *Известия РАН. Серия физическая.* — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.
- Zhang, J.** Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering / *J. Zhang, J. Dongliang, L. Qingling* // *Materials & Design.* — 2015. — Vol. 65. — P. 12–16.
- Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 2 т. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
- 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.
- Дороганов, В. А.** Высококонцентрированные 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. N. Trepalina* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.
- Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевой состава / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* [и др.] // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2013. — № 4. — С. 156–160.
- Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / *В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 9. — С. 44–47.
- Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / *V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.
- Зайцев, С. В.** Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе Al₂O₃-SiO₂-SiC / *С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 10. — С. 32–36.
- Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / *В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко.* — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с. ■

Получено 09.06.16

© С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, 2016 г.