

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 СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$

Проведены исследования искусственных керамических вяжущих на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота. Исследованы реологические и физико-механические характеристики смешанных ИКВ. Выявлено оптимальное содержание ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота. Установлено, что при температуре обжига 1300 °С образцов ИКВ оптимального состава на их поверхности образуется тонкий слой муллита.

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

Алюмосиликатные огнеупоры находят широкое применение в технике, причем металлургическая промышленность потребляет 60 % из них. Высокие температуры, химическая агрессивность, повышенные требования к постоянству химического состава и свойств металла обуславливают трудность подбора стойких огнеупорных материалов. В связи с этим одной из основных задач огнеупорной промышленности является разработка и создание новых огнеупорных композитов, способных надежно работать при высоких температурах в агрессивных средах. Повышения стойкости огнеупорных композитов можно достичь модифицированием структуры путем введения в их состав искусственных керамических вяжущих (ИКВ) на основе карбида кремния SiC, полученного по технологии ВКВС [1, 2].

Карбид кремния характеризуется уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокие твердость, теплопроводность, износостойкость, устойчивость к коррозии и окислению [3, 4]. Свойства SiC определяют сферы его использования, основными из которых являются металлургия, электроника, химическая промышленность, атомная энергетика и машиностроение [5–8].

В работах [9, 10] показано, что на основе SiC можно получить искусственные керамические вяжущие, которые характеризуются тиксотропно-дилатантным характером реологического поведения, высокой объемной концентрацией твердой фазы и значительной полидисперсностью, при этом содержание наночастиц, синтезируемых в процессе помола, достигает 0,5 %. Кроме того, при модификации ИКВ кар-

бидкремниевого состава огнеупорной глиной [11] можно получить карбидкремниевые композиты с высокими физико-механическими показателями. В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование влияния различной концентрации ИКВ карбида кремния на свойства высокоглиноземистой суспензии.

В качестве основных исходных компонентов для синтеза ИКВ использовали высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 и карбид кремния (черный). Синтез ИКВ на основе карбида кремния и муллитокорундового шамота проводили отдельно в шаровой мельнице объемом 0,1 м³ с корундовой футеровкой и мелющими телами в оптимальной области pH при постадийной загрузке материала с постепенным повышением объемной концентрации твердой фазы C_v . Полученные ИКВ стабилизировались гравитационным перемешиванием в течение 6 ч. Затем определяли показатели их основных свойств (см. таблицу). Проводили исследования смешанных составов, в которых концентрация ИКВ варьировалась с шагом 10 мас. %.

Из исходных и смешанных ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота были отформованы образцы в виде кубиков с ребром 30 мм методом шликерного литья в гипсовые формы. Образцы высушивали при 100–110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и подвергали обжигу в лабораторной электропечи при 1100, 1200 и 1300 °С в окислительной среде. Выдержка при максимальной температуре составляла 1 ч. Образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Физико-механические свойства полученных образцов оценивали по стандартным методикам. Рентгенофазовый анализ обожженных образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3». Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку JCPDF.

Реологические характеристики смешанных ИКВ определяли на ротационном вискози-



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

Свойства искусственных керамических вяжущих

Исходный материал для ИКВ	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Время истечения, мин	Содержание частиц, %		Объемная концентрация твердой фазы
				> 63 мкм	< 100 нм	
Высокоглиноземистый шамот	15,4	2,37	4,02	4,0	0,80	0,62
Карбид кремния	16,3	2,45	2,44	1,4	0,29	0,65

метре «Реотест-2» с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров. Результаты представлены на рис. 1. Анализ показал, что изменение концентрации ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота в основном не приводит к изменению тиксотропно-дилатантного характера поведения системы. Исключение составляет смешанный состав ИКВ, включающий 30 % ИКВ карбида кремния и 70 % ИКВ высокоглиноземистого шамота, который характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером течения. Для более детального изучения влияния компонентов смеси на реологические характеристики была построена зависимость эффективной вязкости при различных градиентах скорости сдвига от концентраций ИКВ, которая представлена на рис. 2. Повышение концентрации ИКВ высоко-

глиноземистого шамота от 60 до 80 % приводит к существенному снижению эффективной вязкости — в 6–10 раз при всех значениях приведенного градиента скорости сдвига. При дальнейшем повышении концентрации ИКВ шамота наблюдается повышение эффективной вязкости в 4–5 раз.

На рис. 3 представлены физико-механические характеристики образцов после термообработки. Как видно из графиков, повышение содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота до 70 % в системе приводит к увеличению усадки образцов на 1,5–2,0 % и росту прочности материала в 3 раза, при этом открытая пористость снижается на 5–6 % при 1100–1200 °С и уменьшается в 10–12 раз при 1300 °С. При дальнейшем повышении содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота происходит увеличение усадки образцов, при этом пористость возрастает незначительно — на 2–3 % при 1100–1200 °С. При 1300 °С наблюдается значительный рост образцов (в 8–10 раз). Предел прочности при сжатии (см. рис. 3, 2) в данном интервале повышения концентрации ИКВ шамота, незначительно уменьшается или практически не изменяется. Следует отметить, что практически во всем диапазоне изменения содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота независимо от температуры обжига происходит увеличение массы образцов, что свидетельствует о частичном окислении карбида кремния с образованием новой минеральной фазы.

Из визуального анализа внешнего вида образцов после обжига при 1300 °С (рис. 4) следует, что при содержании ИКВ шамота от 0 до 30 % происходит интенсивное разложение карбида кремния с образованием стекловидной фазы. При увеличении содержания ИКВ шамота от 40 до 70 % интенсивность окисления карбида кремния существенно снижается, при концентрации ИКВ шамота более 80 % поверхность образцов остается практически без изменения.

С целью изучения минеральных фаз, образующихся на поверхности образцов при 1300 °С, был проведен их рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 5. При минимальных концентрациях ИКВ высокоглиноземистого шамота (до 30 %) проходил процесс разложения карбида кремния с образованием аморфного кремнезема, который затем переходил в полиморфную модификацию

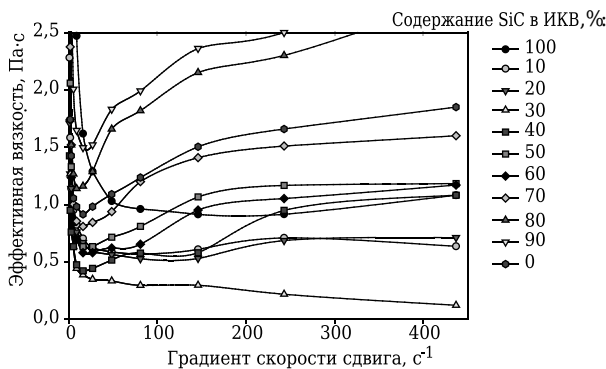


Рис. 1. Реологические характеристики смешанных ИКВ в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$

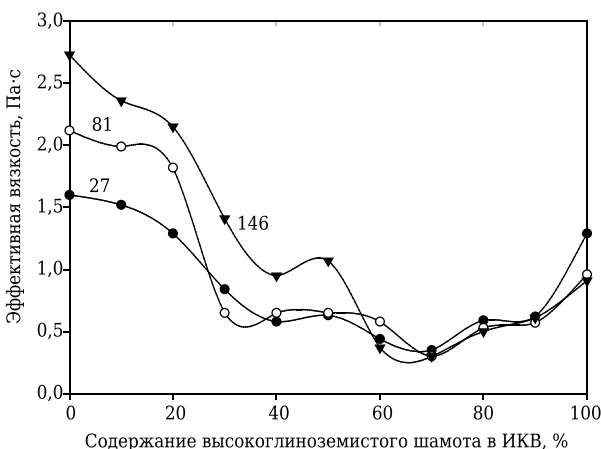


Рис. 2. Реологические характеристики смешанных ИКВ в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ при различных градиентах скорости сдвига (указаны на кривых, с⁻¹)

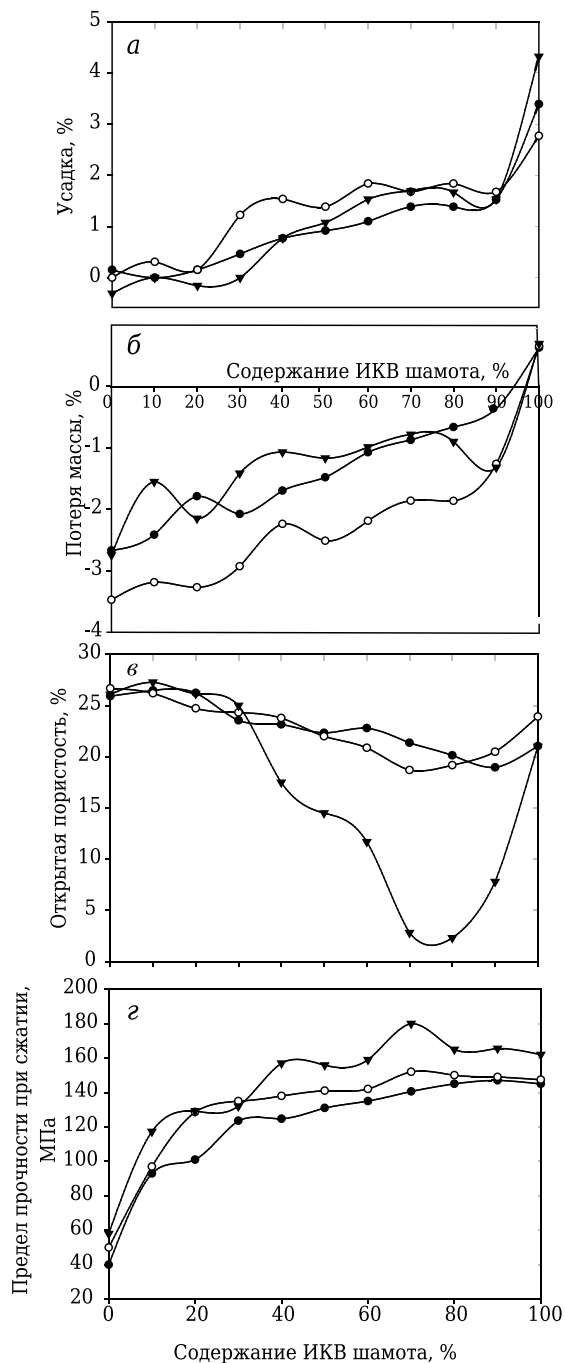


Рис. 3. Зависимость усадки (а), потери массы (б), открытой пористости (в) и предела прочности при сжатии (г) образцов на основе смешанных суспензий от содержания ИКВ карбида кремния в системе, обожженных при 1100 (●), 1200 (○) и 1300 (▼) °С

кристаллита. При дальнейшем повышении концентрации ИКВ шамота образующийся при разложении SiC кремнезем вступал в реакции с корундом, содержащимся в высокоглиноземистом шамоте, с образованием муллита. Следует отметить, что при определенном соотношении концентраций ИКВ шамота и SiC весь кремнезем связывается в муллит, о чем свидетельствует отсутствие отражений кристаллита

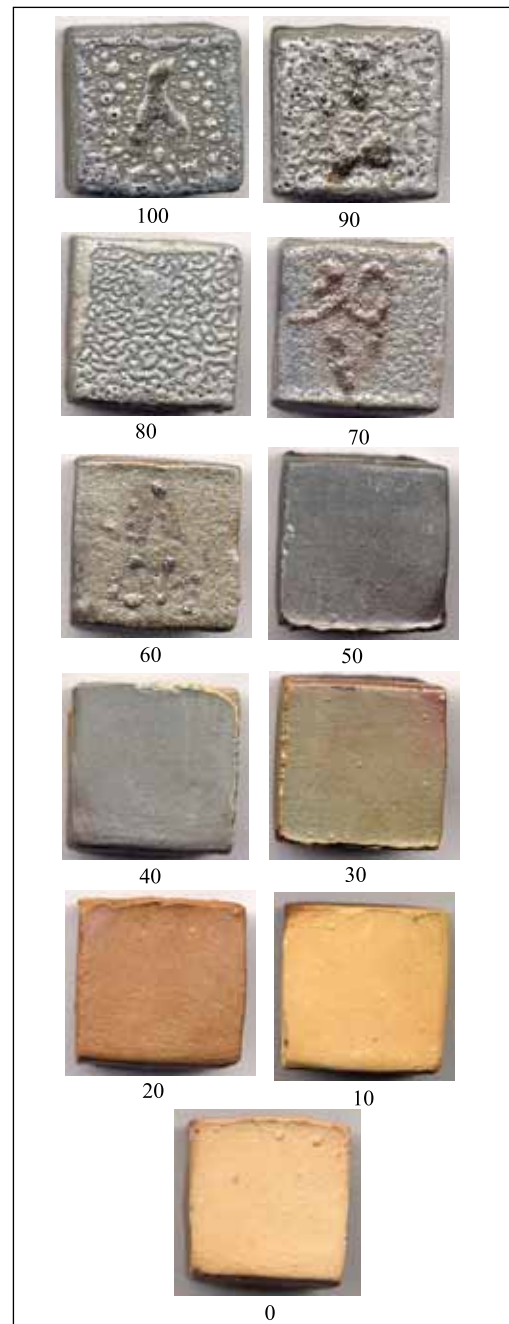


Рис. 4. Внешний вид образцов на основе смешанных ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, термообработанных при 1300 °С. На рисунке указано содержание ИКВ SiC в образцах, %

на рентгенограммах при содержании ИКВ SiC менее 50 %. В связи с этим на поверхности образцов синтезируется тонкая пленка муллита, способствующая предотвращению дальнейшего окисления карбида кремния и тем самым существенно снижающая открытую пористость образцов (см. рис. 3, в).

Таким образом, полученные результаты исследования индивидуальных и смешанных ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота показали, что оптималь-

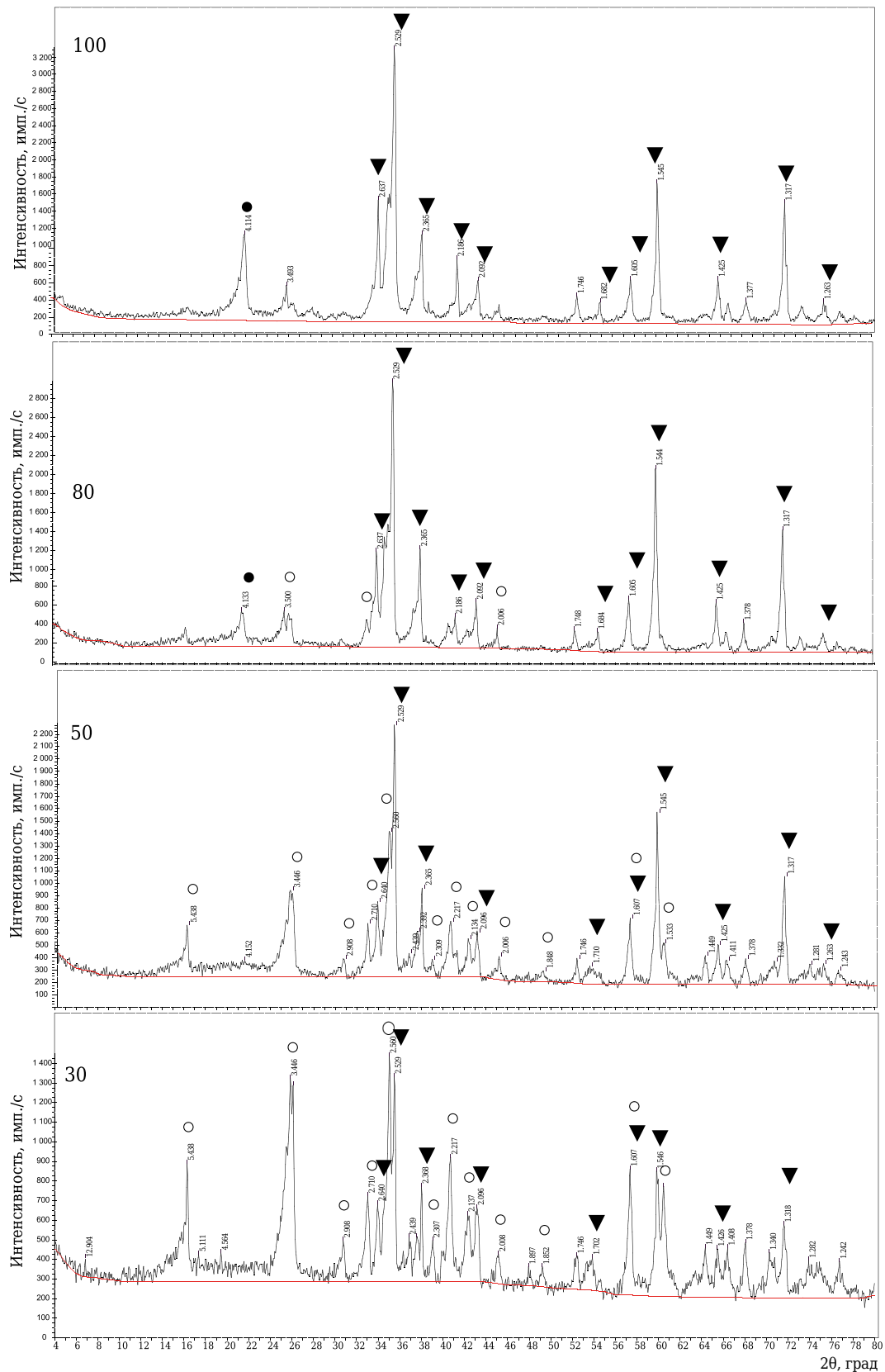


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ термообработанных при 1300 °С образцов смешанных ИКВ различного состава: ▼ — карбид кремния, ● — кристобалит, ○ — муллит; содержание ИКВ SiC, %, указано на рисунке

ное содержание ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота составляет 30 и

70 % соответственно. При данном соотношении смешанное ИКВ характеризуется минималь-

ным значением эффективной вязкости и тиксотропным характером течения. Образцы на его основе, термообработанные при 1300 °С, также характеризуются минимальным значением открытой пористости (2,5–3,0 %) и максимальным значением предела прочности при сжатии (180 МПа). Установлено, что при оптимальном соотношении ИКВ карбида кремния 30 % и высокоглиноземистого шамота 70 % при 1300 °С на поверхности образцов образуется тонкий слой муллита, который предотвращает окисление карбида кремния в материале, что приводит к улучшению всех свойств материала.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-43-08046.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
2. **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.
3. **Doroganov, V. A.** Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed / V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, N. S. Bel'maz [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 431–437.
4. **Zawrah, M. F.** In situ formation of Al_2O_3 -SiC-mullite from Al-matrix composites / M. F. Zawrah, M. H. Aly // Ceramics International. — 2006. — Vol. 32, № 1. — P. 21–28.
5. **Dan, Li.** Microstructure and reaction mechanism of SiC ceramic with mullite-zircon as a new liquid-phase sintering additives system / Dan Li, Xiumin Yao, Jian Chen // Materials Science and Engineering A. — 2013. — Vol. 559. — P. 510–514.
6. **Lim, Kwang-Young.** Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics / Kwang-Young Lim, Young-Wook Kim, Kwang Joo Kim // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40, Is. 7, Part B. — P. 10577–10582.
7. **Snead, L. L.** Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials / L. L. Snead, T. Nozawa, M. Ferraris // J. Nucl. Mat. — 2011. — Vol. 417, Is. 1–3. — P. 330–339.
8. **Филонов, К. Н.** Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен // Изв. РАН. Серия физическая. — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.
9. **Житнюк, С. В.** Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов / С. В. Житнюк, А. А. Евтаев, Г. В. Полатов // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — Т. 28, № 8. — С. 110–112.
10. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевых составов / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
11. **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.
12. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с. ■

Получено 11.05.16

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



II научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия»

Конференция состоится 15 декабря 2016 г. в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по адресу: Москва, пр-т Буденного, 25а (территория № 2, вход со стороны 9-й ул. Соколиной Горы).

Основные темы докладов:

- ▷ получение композиционных материалов с использованием современных методов, практический опыт применения разработок тугоплавких керамических матриц, неорганических армирующих волокон и покрытий
- ▷ корреляция между микроструктурой композиционных материалов и их механическими свойствами
- ▷ физико-химическое взаимодействие между матрицей и армирующим наполнителем
- ▷ улучшение рабочих характеристик материалов путем применения инновационных технологических подходов, нанесения высокотемпературных защитных покрытий и др.

По итогам II научно-технической конференции будет выпущен сборник докладов (в электронном виде).

ОРГКОМИТЕТ:

(495) 365-56-52 Денисова
Валентина Сергеевна
(495) 366-72-65 Ваганова
Мария Леонидовна
(499) 263-89-17 Сумакова
Алла Витальевна

E-mail: mkm@viam.ru