

С. В. Зайцев, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов,
Т. А. Вареникова, М. А. Смирнова

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

УДК 666.762.1.017:620.193.4

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МУЛЛИТОКАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Представлены данные по исследованию стойкости объемно-модифицированных огнеупорных композитов на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ) муллитокарбидкремниевого состава к воздействию расплавам борсиликатного стекла и металлургического шлака. Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания и степень пропитки расплавами агрессивных сред в зависимости от способа формования в сравнении с показателями заводского прототипа.

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

Алюмосиликатные композиты в настоящее время являются одним из распространенных видов огнеупорных материалов, поскольку обладают высокими эксплуатационными характеристиками при больших температурах. С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к металлургическим и другим высокотемпературным процессам возникает необходимость расширения ассортимента огнеупоров и создания новых огнеупорных композитов, способных надежно работать при высоких температурах в агрессивных средах [1, 2]. К таким материалам относятся муллитокорундовые огнеупоры, которые используются в различных отраслях отечественной и зарубежной промышленности [3, 4]. В области создания новых высокоэффективных огнеупорных композитов большой интерес также вызывают бескислородные материалы на основе карбида кремния, которые характеризуются высокими механическими свойствами при комнатной и повышенных температурах, хорошей химической инертностью, повышенной теплопроводностью, высокой износо- и коррозионной стойкостью [5–8].

Один из способов повышения стойкости огнеупорных композитов — объемное модифицирование структуры путем введения в их состав искусственных керамических вяжущих (ИКВ), полученных по специальной технологии [9, 10]. В данной работе проведены исследования стой-

кости к расплавам стекла и шлака объемно-модифицированных огнеупорных материалов на основе ИКВ муллитокарбидкремниевого состава.

В качестве основных исходных компонентов для исследований использовали высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 и черный карбид кремния. Совместный синтез ИКВ на основе 30 % карбида кремния и 70 % муллитокорундового шамота проводился в шаровой мельнице в оптимальной области рН (рН = 8–9) при поэтапной загрузке материала [9, 10]. Из 50 % синтезированного ИКВ и 50 % заполнителя оптимального зернового состава на основе высокоглиноземистого шамота были отформованы образцы в виде плиток размерами 50×50×10 мм методами вибропрессования и полусухого формования в соответствии с рекомендациями [11]. Образцы высушивали при 100–110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и обжигали в лабораторной электропечи при 1300 °С в окислительной среде с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. В качестве прототипа (заводской состав) смоделирован состав муллитокорундового огнеупора, соответствующий марке МКС-72, образцы которого формовали методом полусухого прессования.

Степень смачиваемости прототипа и экспериментальных образцов расплавами шлака и коричневого стекла оценивали по значению краевого угла смачивания, который определяли по методике «сидячей капли» в температурном диапазоне от 800 до 1400 °С [12]. Расплавы существенно различаются по поверхностному натяжению и химическому составу (табл. 1), а также моделируют эксплуатационные условия воздействия высокотемпературных агрессивных сред в металлургической и стекольной промышленности.



В. А. Дороганов
E-mail: dva-vadjik1975@mail.ru

Таблица 1. Состав и поверхностное натяжение расплавов

Расплав	Химический состав, мас. %										Поверхностное натяжение* ² , мН/м ²
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	
Металлургический шлак	26,8	–	6,4	45,4	12,3	–	–	–	8,1	1,0	471
Коричневое стекло	76,0	8,4	0,52* ¹	2,5	1,7	7,3	2,08	1,3	0,2	–	268

*¹ Указано содержание ZrO₂.
*² Расчетное значение.

На рис. 1 представлены средние значения краевого угла смачивания расплавами стекла и шлака при различных температурах. При повышении температуры происходит существенное снижение сил поверхностного натяжения на границах раздела фаз, вследствие чего краевой угол смачивания уменьшается. Наименьшим краевым углом смачивания при использовании расплава стекла (см. рис. 1, а) характеризуется образец заводского состава МКС-72, у экспериментальных образцов значения угла на 20–60 % больше. Анализ графической зависимости при использовании расплава шлака (см. рис. 1, б) показывает, что экспериментальные образцы в температурном интервале начала расплавления шлака характеризуются меньшим краевым углом смачивания по сравнению с прототипом. Начиная с 1350 °С смачиваемость экспериментальных образцов постепенно снижается по сравнению с этим показателем заводских образцов практически в 1,5–2 раза.

Анализ диаграмм значений краевого угла смачивания образцов при конечной температуре (рис. 2) испытания показал, что в случае использования для испытаний расплава стекла максимальным краевым углом смачивания и, соответственно, максимальной стойкостью характеризуются экспериментальные образцы, сформованные виброформованием, а минимальным значением угла и минимальной стойкостью образцы заводского состава и полусухого прессования (рис. 2, а). При использовании в качестве корродиента расплава шлака наибольший угол характерен для экспериментальных образцов, сформованных полусухим прессованием (рис. 2, б).

Одним из главных показателей, определяющих эффективность футеровок, является их коррозионная стойкость, т. е. способность сохранять эксплуатационные свойства при взаимодействии с агрессивными продуктами производства. Это означает, что при прямом контакте футеровки с горячими расплавами материал огнеупора не должен пропитываться и вступать с ними во взаимодействие. Для изучения данных факторов были проведены исследования коррозионной стойкости экспериментальных составов и заводского прототипа тигельным методом. Для этого изготавливали методом полусухого прессования и виброформованием образцы в виде тиглей с отверстием диаметром 20–25 и глубиной 35 мм. Образцы-тигли заполняли коричневым стеклом и шлаком, помещали в электрическую печь, на-

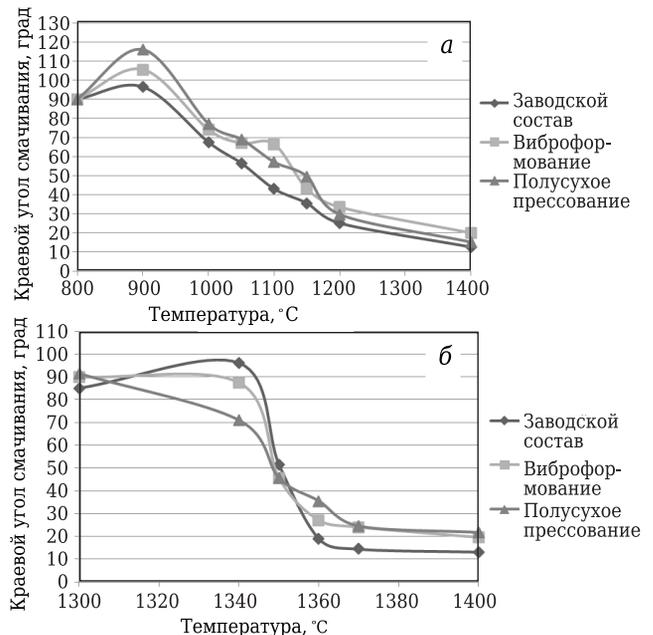


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания образцов расплавом стекла (а) и шлака (б) от температуры обжига

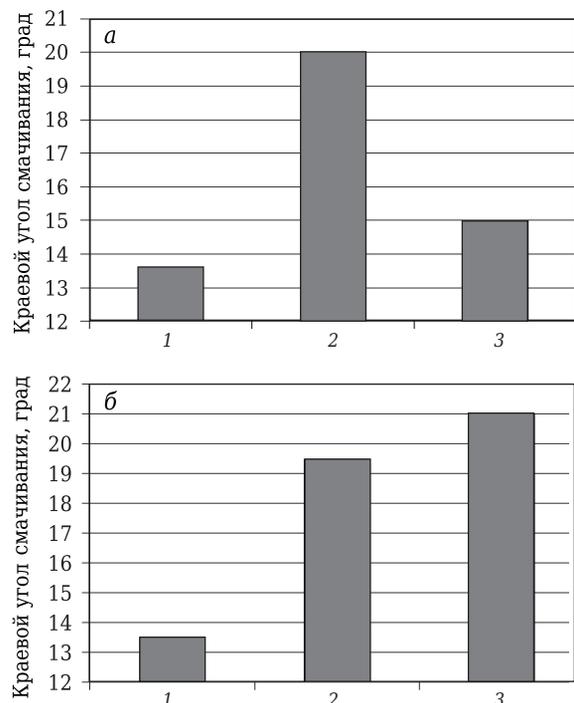


Рис. 2. Зависимость угла смачивания расплавом стекла (а) и шлака (б) при 1400 °С : 1 — заводской образец; 2 — виброформование; 3 — полусухое прессование

гревали до 1300 °С и выдерживали при максимальной температуре в течение 2 ч.

Для оценки характера взаимодействия материала с расплавом были проведены исследования макроструктуры образцов. С помощью алмазного инструмента образцы разрезали вдоль оси симметрии и измеряли площадь пропитки. Величина площади характеризует интенсивность проникновения расплава в структуру материала и их взаимодействие: чем больше площадь, тем интенсивнее пропитка и взаимодействие и, следовательно, ниже коррозионная стойкость огнеупора. Результаты оценки пропитки образцов расплавами коричневого стекла и шлака представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2.

Как видно на рис. 3 и 4, материал тиглей на основе ИКВ практически не подвержен разъеданию и пропитке расплавами коричневого стекла и шлака в отличие от заводских образцов. Согласно [13], это связано с тем, что при термической обработке на поверхности эксперимен-

тальных образцов синтезируется тонкая пленка муллита, которая способствует предотвращению дальнейшего окисления карбида кремния и тем самым существенно снижает открытую пористость образцов. Использование в качестве связующего в огнеупорном материале ИКВ муллитокридикремниевое состава существенно снижает интенсивность взаимодействия материала с расплавами стекла и шлака.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что экспериментальные образцы имеют низкую смачиваемость расплавами коричневого стекла и шлаков по сравнению с этой характеристикой заводских образцов. Исследования коррозионной стойкости образцов показало, что большее воздействие на огнеупор оказывает расплав шлака и значительно меньше расплав стекла, причем шлакоустойчивость экспериментальных образцов в несколько раз превосходит шлакоустойчивость заводского прототипа. Установлено, что при эксплуатации в расплавах коричневого стекла можно использовать экспериментальные образцы, сформованные виброформованием, в условиях действия расплава шлака следует применять экспериментальные образцы, сформованные полусухим прессованием.

Работа выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

Таблица 2. Пропитка образцов расплавами

Расплав	Пропитка, %		
	заводского образца	экспериментальных образцов, полученных	
		виброформованием	полусухим прессованием
Коричневое стекло	6,5	0,4	0,9
Шлак	23,5	1,5	1,2

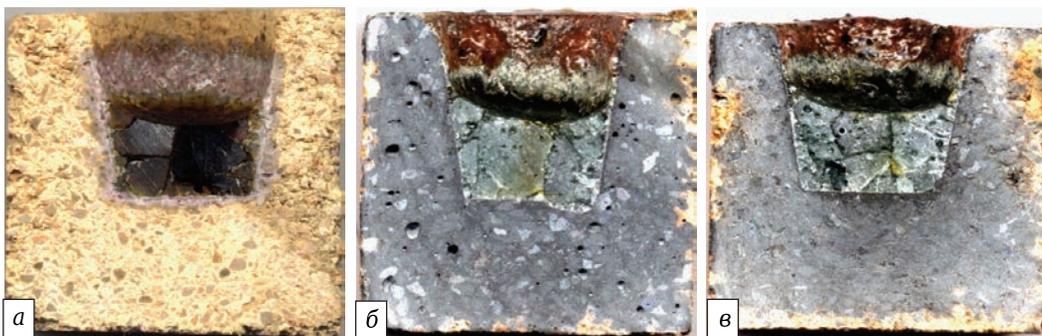


Рис. 3. Макроструктура среза после испытания на стеклоустойчивость заводского (а) и экспериментальных образцов-тиглей, сформованных вибропрессованием (б) и полусухим формованием (в)

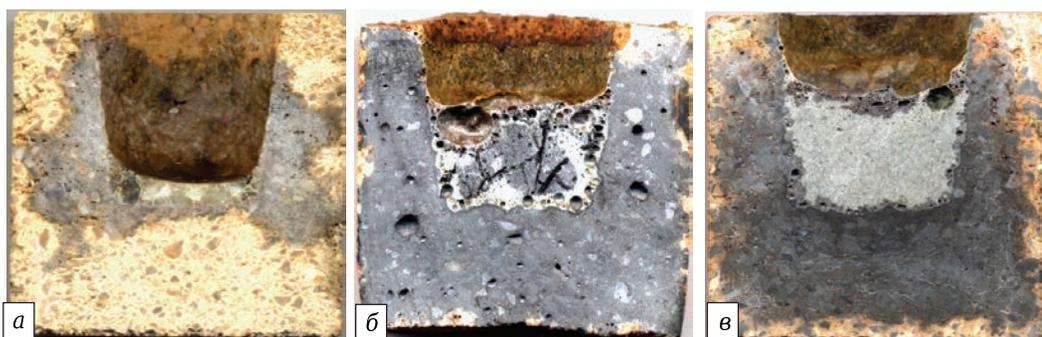


Рис. 4. Макроструктура среза после испытания на шлакоустойчивость заводского (а) и экспериментальных образцов-тиглей, сформованных вибропрессованием (б) и полусухим формованием (в)

Библиографический список

1. **Soltan, A.** Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach / A. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden // J. Europ. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 16. — P. 4573–4592.
2. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевго состава / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
3. **Meng, B.** Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials / B. Meng, J. Peng // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1525–1531.
4. **Kong, X.** Effects of pyrolusite additive on the microstructure and mechanical strength of corundum-mullite ceramics / X. Kong, Y. Tian, Y. Chai // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, Is. 3, Part B. — P. 4294–4300.
5. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
6. **Lim, K.** Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics / K. Lim, Y. Kim, R. Kim // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 7, Part B. — P. 10577–10582.
7. **Филонов, К. Н.** Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Класен // Известия РАН. Серия Физическая. — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.
8. **Zhang, J.** Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering / J. Zhang, D. Jiang // Materials & Design. — 2015. — Vol. 65. — P. 12–16.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 688 с.
10. **Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.
11. **Дороганов, В. А.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.
12. **Зайцев, С. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих и композитов на основе муллитокорундового состава / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 46–49.
13. **Дороганов, В. А.** Модификация огнеупорных керамических композитов покрытиями на основе соединений титана и циркония / В. А. Дороганов, В. М. Нарцев, И. Ю. Морева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 7. — С. 37–43.
14. **Дороганов, В. А.** Modification of refractory ceramic composites with coatings based on compounds of titanium and zirconium / V. A. Doroganov, V. M. Nartsev, I. Yu. Moreva [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 272–277.
15. **Зайцев, С. В.** Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 32–36.
16. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binder properties in the system $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530. ■

Получено 23.05.17

© С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Т. А. Вареникова, М. А. Смирнова, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018

Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.
г. Мюнхен, Германия



На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

<http://www.ceramitec.com>