

Д. Т. Н. И. Д. Кашеев<sup>1</sup>, К. Т. Н. К. Г. Земляной<sup>1</sup> (✉), Р. В. Дзержинский<sup>2</sup>,  
А. В. Федотов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «Электрокерамика», дер. Трошково Раменского района  
Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:536.496

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ИМПУЛЬСНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УСТАНОВОК

Приведены результаты исследования ряда изделий высшей огнеупорности на термостойкость и определена их фактическая теплоемкость. Показано, что в условиях высоких температур и резкопеременных термических нагрузок большую стойкость проявляют изделия с более высоким отношением площади нагреваемой поверхности к объему. Двухфазные материалы показывают лучшую термостойкость. Периклазовые изделия с защитным покрытием на основе  $ZrO_2$  имеют термостойкость, сравнимую с термостойкостью циркониевых изделий.

**Ключевые слова:** импульсные высокотемпературные установки, термостойкость, теплоемкость, корунд, периклаз, диоксид циркония.

**М**еханический способ получения плотного высокотемпературного газового потока широко используется в различных областях техники, а также в научных исследованиях. Он применяется для изучения аэротермогазодинамики летательных аппаратов в условиях, максимально приближенных к натурным [1–4], для исследования физико-химических свойств газов [5, 6] и кинетики химических реакций [7–9] в газовых смесях при высоких плотностях и температурах [5, 8], а также для моделирования турбулентного пограничного слоя [9, 10] и в технологиях синтеза веществ и обработки поверхности [11, 12].

Импульсные поршневые установки используют в аэрогазодинамике для изучения воздействия газового потока на внешние части летательных аппаратов. Изначально исследователей аэродинамики удовлетворяли такие устройства, как аэродинамические трубы, принцип действия которых состоял в создании стационарного потока, в течение длительного времени обтекающего испытываемую модель, пока скорости газового потока были дозвуковыми. При подходе скоростей к звуковому барьеру, а затем преодолении его трубы стали гораздо сложнее и дороже, но принцип их действия оставался прежним. Дальнейшее продвижение в область гиперзвуковых скоростей, потребовавшее давление в трубах в тыся-

чи атмосфер и температуры в тысячи градусов, заставило отказаться от длительности рабочего режима в сотни, тысячи секунд и довольствоваться десятками, сотнями миллисекунд [11, 13, 14]. С этих пор в данной области стали широко применяться импульсные устройства (ударные трубы, импульсные поршневые устройства, импульсные электроразрядные аэродинамические трубы и их модификации). При этом параметры газового потока достигли сверхкритических показателей: температура до 2500 К, давление до 2500 ат, а импульсный режим работы установок (цикл нагрев – охлаждение длится от 10 до 100 с) дополнительно ужесточает условия эксплуатации футеровки таких агрегатов.

В результате в настоящее время импульсные поршневые установки футеруют огнеупорами на основе диоксида циркония и корунда [15–25]. Высокие прочность и термостойкость обусловлены сохранением в материале метастабильной тетрагональной фазы, способной претерпевать полиморфный тетрагонально-моноклинный переход в поле механических напряжений. Переход тетрагональной фазы в моноклинную, происходящий по мартенситоподобному типу и сопровождающийся снижением плотности, приводит к созданию упругонапряженного состояния в материале. Это, с одной стороны, тормозит дальнейший распад тетрагональной фазы, а с другой — препятствует развитию трещин через границу различных фаз, что обусловлено поглощением энергии. Основными причинами разрушения огнеупоров в таких установках являются эрозия огнеупоров в ионизированном высокоскоростном потоке продуктов сгорания и тер-



К. Г. Земляной  
E-mail: kir77766617@yandex.ru

мическая усталость, вызванная большим количеством и высокой частотой термосмен [26–35].

В настоящей статье исследованы теплофизические свойства огнеупорных материалов для футеровки испытательной импульсной высокотемпературной установки. В качестве материалов для нижних рядов насадки исследовали корундовые и муллитокорундовые огнеупоры, для камеры сгорания, газопроводов и верхних рядов насадки регенератора — огнеупоры из диоксида циркония и плавленого оксида магния с содержанием MgO не менее 97 мас. %. Характеристика огнеупоров представлена в табл. 1.

На исследуемых огнеупорах определяли термостойкость (на образцах в виде кубов и

тонких пластин) по ГОСТ 7875.1 и зависимость теплоемкости от температуры методом отношений по сапфировому стандартному образцу на дифференциальном сканирующем калориметре «STA 449 C Jupiter» фирмы «Netzsch». Измерения проводили в корундовых тиглях с крышками в потоке воздуха, подаваемого со скоростью 50 мл/мин, при скорости нагрева образца 10 К/мин. Микроструктуру исследуемых изделий до и после испытаний на термостойкость исследовали петрографически в отраженном свете на микроскопе «Полам Р-311». Результаты определения термостойкости представлены в табл. 2, теплоемкости — показаны на рис. 1. Микроструктура исследуемых изде-

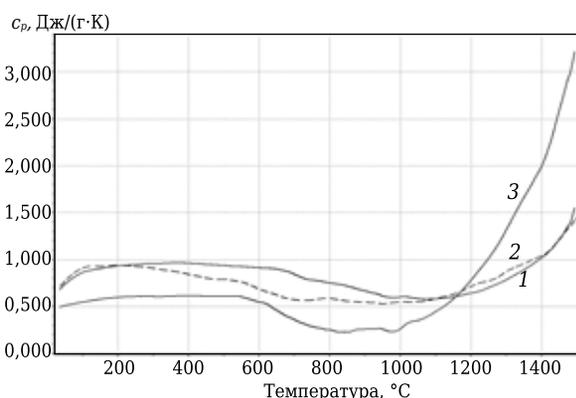
**Таблица 1. Характеристика огнеупоров для футеровки импульсной высокотемпературной установки**

| Огнеупор                                | Содержание, мас. %             |      |                                |                  | Открытая пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | Предел прочности при сжатии, МПа | Дополнительная линейная усадка при 1600 °С, % |
|---|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------------|--|----------------------------------|---|
|   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |                        |  |                                  |   |
| КГ-98                                   | 98,0                           | –    | 0,25                           | –                | 20                     | 3,00                                   | 50                               | 0,0   |
| КСП                                     | 97,1                           | –    | 0,44                           | –                | 24                     | 2,94                                   | 42                               | 0,0   |
| КС-95                                   | 95,6                           | –    | 0,46                           | –                | 23                     | 3,01                                   | 44                               | 0,0   |
| КГ-82                                   | 82,0                           | –    | 0,90                           | –                | 27                     | 2,40                                   | 40                               | 1,0   |
| МК-90                                   | 92,3                           | 4,5  | 0,50                           | –                | 27,5                   | 2,83                                   | 37                               | 0,0   |
| КСЦ                                     | 75,6                           | 11,4 | 0,20                           | 10,1             | 22                     | 2,92                                   | 36                               | 0,0   |
| ППЛУ-98                                 | –                              | 98,0 | 0,80                           | –                | 17                     | 2,60                                   | 50                               | 0,0   |
| ППЛУ-98 с покрытием из ZrO <sub>2</sub> | –                              | 98,0 | 0,80                           | –                | 17                     | 2,60                                   | 50                               | 0,0   |
| ЦГБ                                     | 2,6                            | 2,5* | –                              | 94,4             | 31                     | 4,16                                   | 38                               | 0,0   |

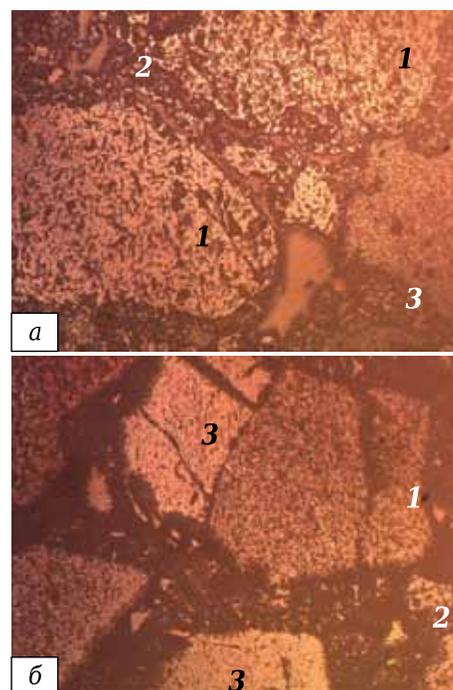
\* Указано содержание ВаО, мас. %.

**Таблица 2. Термостойкость исследуемых материалов**

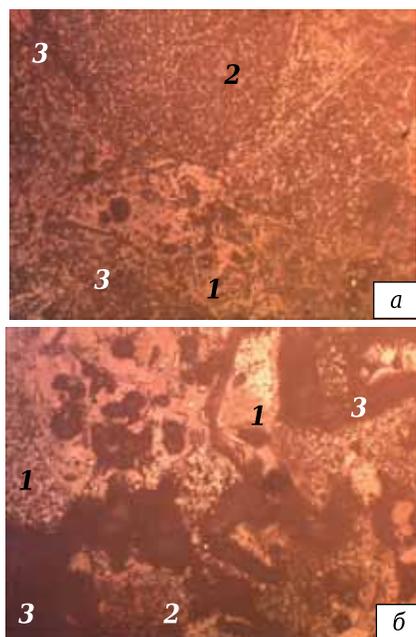
| Материал                                | Термостойкость, водяные теплосмены, образцов в виде |         |
|---|---|---------|
|   | кубов   | пластин |
| КГ-98                                   | 26  | 55      |
| КСП-95                                  | 27  | 44      |
| КС-95                                   | 33  | 46      |
| КГ-82                                   | 57  | 102     |
| МК-90                                   | 8   | 14      |
| КСЦ                                     | 55  | 71      |
| ППЛУ-98                                 | 3   | 7       |
| ППЛУ-98 с покрытием из ZrO <sub>2</sub> | 6   | 11      |
| ЦГБ                                     | 6   | 11      |



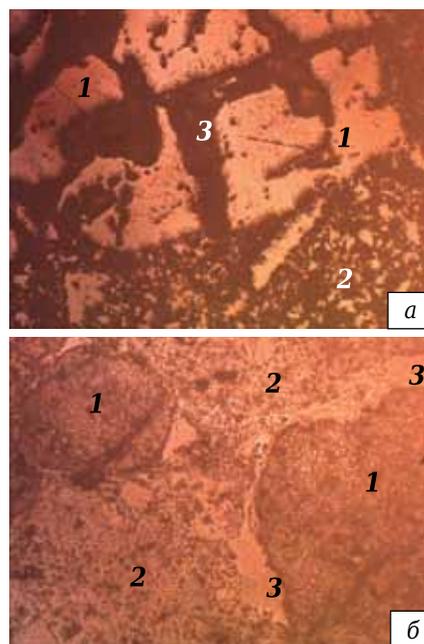
**Рис. 1.** Сравнение теплоемкости  $c_p$  исследованных огнеупоров: 1 — корундовые; 2 — периклазовые; 3 — на основе ZrO<sub>2</sub>



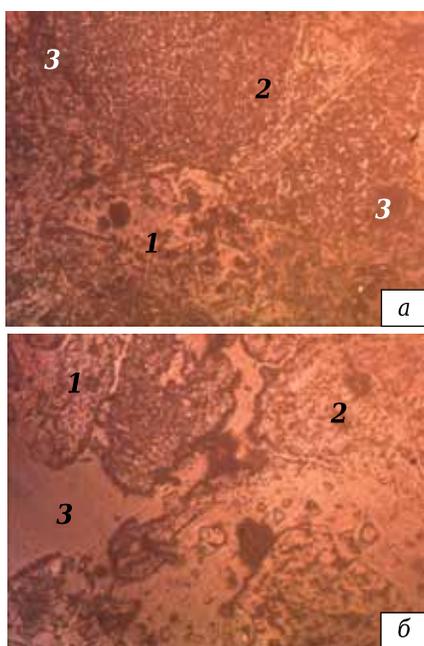
**Рис. 2.** Микроструктура корундового изделия КГ-98 до (а) и после испытаний на термостойкость (б): 1 — зерно корунда; 2 — корундовая матрица; 3 — поры. ×80. Свет отраженный



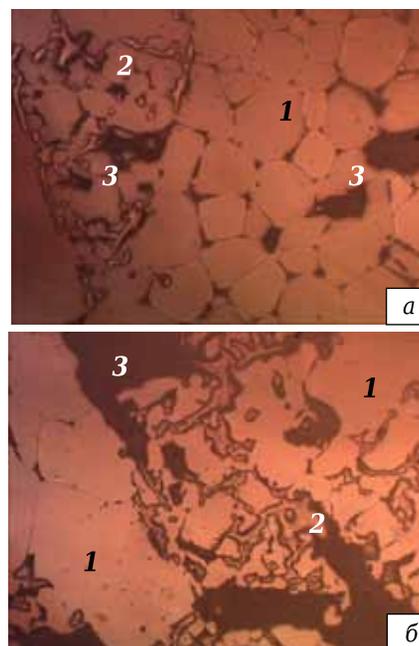
**Рис. 3.** Микроструктура корундового изделия КСП-95 до (а) и после испытаний на термостойкость (б); 1 — зерно корунда; 2 — корундо-муллитовая матрица; 3 — поры. ×80. Свет отраженный



**Рис. 4.** Микроструктура корундового изделия КС-95 до (а) и после испытаний на термостойкость (б); 1 — зерно корунда; 2 — корундо-муллитовая матрица; 3 — поры. ×80. Свет отраженный



**Рис. 5.** Микроструктура корундового изделия КГ-82 до (а) и после испытаний на термостойкость (б); 1 — зерно корунда; 2 — муллитовая матрица; 3 — поры. ×80. Свет отраженный



**Рис. 6.** Микроструктура периклазового изделия ППЛУ до (а) и после испытаний на термостойкость (б); 1 — зерно периклаза; 2 — стеклофаза; 3 — поры. ×80. Свет отраженный

лий до и после испытаний на термостойкость показана на рис. 2–7.

Из рис. 2–7 видно, что структура всех видов изделий после испытаний на термостойкость до разрушения характеризуется пониженной плотностью; появляются поры и трещины, размер пор становится сравним с размером круп-

ных зерен и даже превышает их. Новые поры образуются во всех элементах структуры: в матрице, между зернами кристаллической фазы и матрицей. Светлый цвет пор на рис. 2, 4 и 5 объясняется тем, что структура образцов после испытаний на термостойкость была очень рыхлой, непрочной и для изготовления полировок

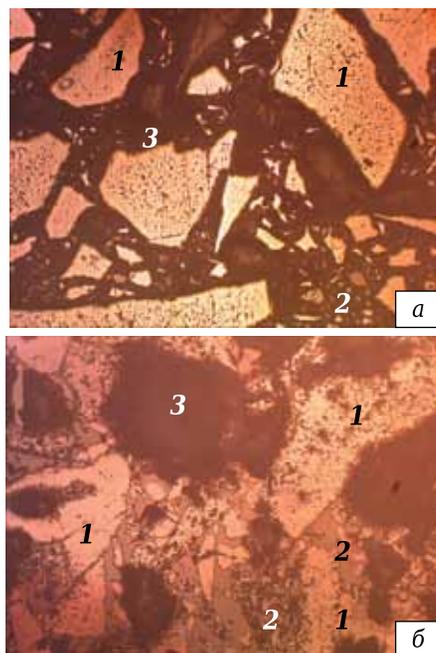


Рис. 7. Микроструктура циркониевого изделия ЦГБ до (а) и после испытаний на термостойкость (б): 1 — зерно диоксида циркония; 2 — циркониевая матрица; 3 — поры.  $\times 80$ . Свет отраженный

#### Библиографический список

1. **Кислых, В. В.** Использование неизоэнтропического многокаскадного сжатия для получения плотного высокотемпературного газа / В. В. Кислых, К. В. Крапивной // ТВТ. — 1990. — Т. 28, № 6. — С. 1195.
2. **Топчиян, М. Е.** Аэродинамические трубы для гиперзвуковых исследований (достижения, проблемы, перспективы) / М. Е. Топчиян, А. М. Харитонов // ПМТФ. — 1994. — Т. 35, № 3. — С. 66.
3. **Пинаков, В. И.** Возможности моделирования гиперзвуковых потоков на газодинамических установках адиабатического сжатия с высоким давлением / В. И. Пинаков, В. Н. Рычков, М. Е. Топчиян // ПМТФ. — 1982. — № 1. — С. 63.
4. **Рычков, В. И.** Возможности моделирования аэродинамических процессов на импульсной адиабатической установке сверхвысокого давления : дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. И. Рычков. — Новосибирск, 1995.
5. **Кислых, В. В.** Исследование параметров сжатого газа в установке адиабатического сжатия (УАС) / В. В. Кислых, В. Н. Васильев, Е. С. Веремьев // ТВТ. — 1971. — Т. 9, № 5. — С. 920–927.
6. **Рябинин, Ю. Н.** Газы при больших плотностях и температурах / Ю. Н. Рябинин. — М. : Физматгиз, 1959. — 72 с.
7. **Веремьев, Е. С.** Исследование разложения закиси азота при давлениях 1500–2500 атм / Е. С. Веремьев, В. В. Кислых, А. Е. Сидельников // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. XIII, Вып. 2. — С. 269–278.
8. **А. с. 1012965 СССР.** Способ исследования кинетики химических реакций / В. В. Кислых, О. В. Петрова, И. А. Решетин, Бюл. № 15.

ее проваривали в канифоли. При этом поры, заполненные канифолью с высоким коэффициентом отражения, кажутся светлыми. Зерна основной кристаллической фазы частично расколоты. Матрица изделий после испытаний фрагментирована и меняет коэффициент отражения вследствие перекристаллизации и, возможно, химических реакций.

В циркониевых изделиях также наблюдается эффект появления новой фазы, связанный, по-видимому, с распадом твердых растворов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания ряда изделий высшей огнеупорности на термостойкость и определены фактические значения их теплоемкостей. Показано, что изделия, имеющие большее отношение площади к объему, имеют повышенную в 2 раза термостойкость по сравнению с объемными образцами.

Двухфазные материалы показывают лучшую термостойкость. Такие изделия предпочтительны для установок, работающих при переменных термических нагрузках. Периклазовые изделия с защитным покрытием на основе  $ZrO_2$  обладают термостойкостью, сравнимой с термостойкостью циркониевых изделий.

9. **Затолака, В. В.** Импульсные аэродинамические трубы / В. В. Затолака. — Новосибирск : Наука, 1986. — 141 с.
10. **Шахов, В. Т.** Основы теории пограничного слоя / В. Т. Шахов. — Куйбышев : Куйб. авиац. ин-т, 1989. — 128 с.
11. **Жуков, М. Ф.** Высокоэнергетические процессы обработки материалов / М. Ф. Жуков, В. М. Фомин // Низкотемпературная плазма. — 2000. — Т. 18. — С. 425–437.
12. **Колбановский, Ю. А.** Химимпульсное сжатие газов в химии и технологии / Ю. А. Колбановский, В. С. Щупачев, Н. Я. Черняк [и др.]. — М. : Наука, 1982. — 240 с.
13. **Струминский, В. В.** О моделировании турбулентного пограничного слоя в импульсных аэродинамических трубах в широком диапазоне изменения основных параметров потока // Механика турбулентных потоков / В. В. Струминский, В. В. Затолака, А. С. Антонов [и др.]. — М. : Наука, 1980. — С. 248.
14. **Антонов, А. С.** Аэродинамическая импульсная труба гиперзвуковых скоростей ИТ-301 // Аэрофизические исследования / А. С. Антонов, Б. В. Бошнятов, В. А. Дмитриев [и др.]. — Новосибирск : ИТПМ СО АН СССР, 1972. — С. 20–36.
15. **Riva, G. F.** A method for evaluating the combustion efficiency in direct connect super-sonic combustion test facilities / G. F. Riva, A. Reggiori, G. B. Daminelli // 22nd International Symposium on Shock Waves. — L. : Imperial College, 18–23 July, 1999. — P. 291.
16. **Семенов, В. Л.** Разработка модели и стендового оборудования для исследования вопросов интеграции проточного тракта ГПВРД и планера ГЛА при числах Маха 6...14 / В. Л. Семенов, Г. А. Клеянкин, А. П. Иванов [и др.] // XXIX Академические чтения по космонавтике. М., 25–28 января 2005.

17. **Маяускас, Ю.** Огнеупорная керамика в высокотемпературном газовом потоке / Ю. Маяускас, В. Даукишис, Р. Абрайтис [и др.]. — Вильнюс : Монксласк, 1975. — 180 с.
18. **Караулов, А. Г.** Циркониевые огнеупоры для высокотемпературных установок на основе бадделеита / А. Г. Караулов // Высокотемпературные материалы для МГДЭС. — М. : 1983. — С. 120–126.
19. **Романов, А. Н.** Высокотемпературные материалы для МГДЭС / А. Н. Романов, А. И. Кротов, О. И. Кутепова // Высокотемпературные материалы для футеровки различных узлов МГД-установок. — М. : Наука, 1983. — С. 109–114.
20. **Караулов, А. Г.** Набивные массы из двуокиси циркония на фосфорной кислоте / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, Т. Е. Сударкина [и др.] // Огнеупоры. — 1974. — № 3. — С. 55–60.
21. **Немец, И. И.** Термомеханические свойства диоксидциркониевых бетонов на механохимических фосфатсодержащих вяжущих / И. И. Немец, Н. С. Бельмаз, Л. Н. Семькина [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 2–5.
22. **Koehler, E. K.** The structure and properties of refractory's zirconia ceramics. I. Fundamental investigations / E. K. Koehler // Ceramics International. — 1984. — Vol. 10, № 1. — P. 3–13.
23. **Koehler, E. K.** Structure and properties of refractory's zirconia ceramics. II. Applied investigations / E. K. Koehler // Ceramics International. — 1984. — Vol. 10, № 2. — P. 66–74.
24. **Koehler, E. K.** Structure and properties of refractory's zirconia ceramics. III. Studies of technical properties of materials and technological elaborations / E. K. Koehler // Ceramics International. — 1985. — Vol. 11, № 1. — P. 3–12.
25. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы на основе диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgia, 1985. — 136 с.
26. **Абрайтис, Р.** Дескриптивная идентификация процесса эрозии моделью теплопроводности / Р. Абрайтис, Э. Сакалаускас, В. Станкявичка // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 2. — С. 30–35.
27. **Абрайтис, Р.** Модель и механизм эрозионного разрушения огнеупоров при высоких температурах / Р. Абрайтис // Огнеупоры. — 1988. — № 3. — С. 9–12.
28. **Страхов, В. И.** О термическом старении материалов из диоксида циркония / В. И. Страхов, Е. А. Павлова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 1. — С. 12–17.
29. **Settu, T.** Synthesis and characterization of  $ZrO_2-Y_2O_3$  and  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  precursor powder / T. Settu, R. Gobinathan // J. Eur. Ceram. Soc. — 1986. — № 6. — P. 1309–1318.
30. **Моргулис, О. М.** Изделия из плавленной двуокиси циркония с повышенной термической устойчивостью / О. М. Моргулис, А. В. Стовбур, Г. К. Баласова // Сб. научных трудов УкрНИИО. Вып. 3. — Харьков, 1960. — С. 153–171.
31. **Реков, А. И.** Результаты экспериментальных работ и исследований высокоогнеупорных материалов для канала МГД-генератора / А. И. Реков // Материалы для канала МГД-генератора / Институт высоких температур АН СССР. — М. : Наука, 1969. — С. 9–24.
32. **Караулов, А. Г.** К вопросу термостойкости изделий из двуокиси циркония / А. Г. Караулов, В. Я. Белик // Сб. научных трудов УкрНИИО «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». Вып. 10. — М. : Metallurgia, 1967. — С. 76–82.
33. **Караулов, А. Г.** Влияние структуры образцов из двуокиси циркония на сопротивление термическому удару / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, Н. В. Гулько, В. Я. Белик // Сб. научных трудов УкрНИИО «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». Вып. 10. — М. : Metallurgia, 1967. — С. 82–92.
34. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокотемпературных окислов / В. С. Бакунов, В. А. Балкевич, А. С. Власов [и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Metallurgia, 1979. — 100 с.
35. **Реков, А. И.** Основные результаты применения огнеупоров из двуокиси циркония в высокотемпературной камере сгорания опытной установки с МГД-генератором открытого цикла / А. И. Реков, А. А. Гребенюк, А. Г. Караулов [и др.] // Материалы для канала МГД-генератора. — М. : Наука, 1969. — С. 85–97. ■

Получено 02.03.16

© И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной,  
Р. В. Дзержинский, А. В. Федотов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике «От лаборатории к производству»

21-25 августа 2016 г.  
г. Дрезден, Германия

[www.icc-6.com](http://www.icc-6.com)