

К. т. н. **Р. В. Зубашенко** (✉)

ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 666.3-12(762.1):621.3.036.53

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С КЕРАМИЧЕСКОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕЙ

Представлена характеристика отечественных и импортных теплоизоляционных изделий с волокнистой ячеистой структурой. Показано формирование структуры и фазового состава волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической алюмосиликатной матрицей. Предложено применение этих материалов в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности.

Ключевые слова: *волокнисто-армированный композиционный материал, армирующие волокна, теплоизоляционные изделия, волокнистые материалы, огнеупоры.*

В химической технологии волокнистые материалы играют значительную роль. Современный уровень развития техники позволяет получать волокна из различных веществ и материалов и таким образом обеспечивать необходимый комплекс физико-химических характеристик для каждого конкретного применения. Стекловолокнистые материалы уже длительное время успешно производятся по отработанным технологиям, а углеродные и керамические представляют особый интерес на современном этапе развития химической технологии [1, 2].

Характерным свойством волокнистых материалов является их высокая прочность при растяжении. Модуль упругости волокнистых материалов слабо зависит или не зависит от диаметра волокна. Следовательно, предельное значение относительной деформации нитей значительно выше, чем у массивных образцов. Таким образом, деформируемость и термостойкость волокон выше, чем массивных образцов. Плотность самих волокон практически равна плотности массивных образцов, но изделия, состоящие из многих волокон, имеют кажущуюся плотность значительно более низкую при достаточной прочности [3–6].

Применение в качестве теплоизоляционных материалов является традиционным применением любых волокнистых материалов. Волокнистые изделия сочетают в себе высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения в виде матов, листов, войлоков, модулей. Они обладают более высокой термостойкостью по

сравнению с ячеистыми пористыми материалами одинаковой кажущейся плотности. Однако кристаллизация, протекающая в стеклообразных волокнах при нагревании, ограничивает температурный интервал применения изделий на их основе до 1150–1300 °С [7]. Образующиеся при нагреве микрокристаллические образования, вызывают резкое снижение прочности волокон, они становятся хрупкими и дают усадку. В процессе эксплуатации при повышенных температурах это приводит к разрушению теплоизоляционного слоя и, как следствие, к нежелательным тепловым потерям.

В производстве ячеистых пористых теплоизоляционных изделий широко используется метод выгорающих добавок и пенообразования. Пенометод обеспечивает низкие значения кажущейся плотности и теплопроводности изделий, но максимальная температура их применения низка. Так, например, максимальная температура эксплуатации ШТ-0,4 и ШТТ-0,6 составляет 1150 °С, а МКРТ-0,8 — 1250 °С. Изделия по методу выгорающих добавок получают преимущественно пластическим способом формования (ШТ-1,0; ШТ-1,3; МЛТ-1,3). Этот способ не лишен недостатков. Так, размеры изделий, сформованных из пластичных масс, заметно уменьшаются при сушке и обжиге (линейная усадка 2–5 % на каждом из этих переделов), что нередко ведет к образованию трещин и деформации изделий с искажением заданной формы. С применением выгорающих добавок также получают подвергаемый механической обработке корундовый легковес (КТ-1,1; КТ-1,3). Однако эти высокотемпературные изделия характеризуются высокой теплопроводностью (0,55–0,80 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С) и низкой термостойкостью [8].

В настоящее время на рынке также присутствуют теплоизоляционные изделия с



Р. В. Зубашенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

ячеистой структурой иностранных производителей: Thermal Ceramics, Promat и др. Они (например, JM-28, JM-30) отличаются низкой теплопроводностью и высокой температурой эксплуатации. Однако их термостойкость невысока.

В некоторых случаях рационально использовать полусухой способ формования. Изделия из полусухих масс (влажность 3–10 %) практически не дают усадки при сушке, а при обжиге усадка редко превышает 1 %, поэтому получают изделия более точных форм и размеров. В традиционной технологии производства легковесных огнеупорных изделий известен полусухой способ формования, но он не получил широкого распространения [9]. Полусухим способом изготавливают шамотные легковесные и некоторые другие изделия. Такой вид формования требует применения твердых выгорающих добавок (кокса, термоантрацита), так как мягкие добавки (например, древесные опилки, лигнин) упруго сжимаются при прессовании и их последующее расширение вызывает растрескивание сырца. Удовлетворительные результаты дает применение древесного угля, но это дорогой материал не для массового производства. Для получения полусухим способом изделий с достаточной прочностью (2–3 МПа) приходится ограничивать количество выгорающих добавок, и кажущаяся плотность изделий обычно составляет 1,0 г/см³ и выше. В массах с выгорающими добавками контакту частиц глины и шамота при прессовании препятствуют органические частицы, сгорающие затем в обжиге. Не образуется сплошных пористых стенок между выгорающими частицами, как это имеет место при пластичном формовании легковеса или использовании пенометода. В результате получить высокую прочность трудно. Кроме этого, известно получение легковесных изделий полусухим способом формования с применением пористого заполнителя, например алюмосиликатных микросфер, что позволяет получить достаточно широкую гамму легковеса как по плотности, так и по максимальной температуре эксплуатации [10].

К низкотемпературной теплоизоляции, выпускаемой промышленностью, можно отнести пенодиатомитовые изделия, изделия на основе перлита, вермикулита, микропористые материалы. Наиболее эффективные — микропористые теплоизоляционные материалы, так как они имеют самый низкий коэффициент теплопроводности из всех теплоизоляционных материалов. Теплопроводность этих изделий ниже, чем у неподвижного слоя воздуха. Это достигается благодаря размерам пор, лежащим в нанодиапазоне. Их величина меньше, чем средний свободный пробег молекул газов, вследствие чего проводимость тепла через твердое вещество и

газ сильно затруднена. Радиационная составляющая теплопередачи снижается добавлением «глушителей» [2].

Низкую теплопроводность имеют также пенодиатомитовые изделия. Этот материал обладает низким коэффициентом теплопроводности благодаря уникальным свойствам исходного материала — диатомита. Природный диатомит представляет собой кремнистую породу, сложенную мельчайшими опаловыми створками древних диатомовых водорослей. Эти створки состоят из аморфного, коллоидного кремнезема, сформированного в результате диффузионных поверхностных процессов. Аморфный характер кремнезема в диатомите выгодно отличает его от обычных кремнезёмов. Небольшие размеры отдельных створок (до 200 мкм) и, самое важное, микро- и нанопоры в них формируют наноструктурированный материал в отличие от пустот, образующихся при вспучивании вермикулита или перлита [11].

Достаточно широкое применение в настоящее время получили силикаткальциевые изделия. Силикат кальция — синтетический материал, получаемый из диоксида кремния SiO₂ (диатомита или тонкомолотого кварцевого песка) и оксида кальция CaO (высококачественного мела или извести) с добавкой небольшого количества органических волокон. Изделия имеют низкий коэффициент теплопроводности. Средний размер пор материала составляет приблизительно 0,5 мкм. Однако силикаткальциевые изделия чувствительны к термическому удару [2].

Известно, что волокна могут образовывать высокопористые композиции, в которых волокна упрочнены неорганической связкой, незначительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала. Кроме этого, известно, что теплопроводность легковесных изделий, у которых непрерывна твердая фаза, на 200–250 % выше, чем у изделий с непрерывными порами, при равной общей пористости [3]. Из-за трудностей получения гомогенного материала при сухом смешивании в таких случаях целесообразно использовать шликерную технологию, основанную на шликерной пропитке волокнистых каркасов с последующей их термообработкой. Такие волокнисто-армированные композиционные материалы могут быть произведены с керамической алюмосиликатной матрицей на основе муллитокремнеземистого стекловолокна. Стекловолокна могут обеспечить высокую температуру эксплуатации при низкой теплопроводности и высокой термостойкости. Они могут представлять собой обожженный при температуре, превышающей температуру кристаллизации стекловолокна (более 1300 °С), пористый материал, сформированный из хаотично расположенных волокон (системы Al₂O₃–SiO₂),

упрочненных неорганической связкой (огнеупорная глина) с добавкой легковесного заполнителя (рис. 1). Такие теплоизоляционные изделия не требуют применения выгорающих добавок, что благоприятно сказывается на экологии.

Их структуру можно свести на макроуровне к двухкомпонентной (матрица – заполнитель). Такую двухкомпонентную структуру можно разделить на две группы в зависимости от степени раздвижки зерен заполнителя. В первом случае зерна заполнителя не образуют контакты между собой, они как бы плавают в связующей массе. Свойства материала при такой макроструктуре обусловлены преимущественно свойствами связующей матричной части. По мере насыщения структуры зернами заполнителя образуется каркас, склеенный тонкой прослойкой матричной части (волокно, упрочненное неорганической связкой). Такая структура благоприятна с точки зрения усадочных процессов при воздействии высоких температур. Очевидно, что свойства изделий с этой структурой во многом зависят от свойств пористого заполнителя. Такие изделия, несмотря на кристаллизацию волокон, проходящую при обжиге, имеют максимальную температуру эксплуатации до 1550 °С.

Известно, что для того, чтобы теплопроводность была минимальной, как было показано выше, нужно иметь сообщающиеся между собой поры, а также мелкопористую структуру [6]. Пористая структура этих изделий может изменяться в достаточно широких пределах. Варьированием технологических параметров (давление формования, состав, вид заполнителя, температура спекания) можно добиваться ее изменения. Симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента (планы Шеффе) позволяет оптимизировать состав изделия (в трехкомпонентной системе: пористый заполнитель – муллитокремнеземистое стекловолокно – огнеупорная глина) в зависимости от конкретных условий эксплуатации [12, 13].

Во многих работах по анализу эффективной теплопроводности приводится выражение для радиационной теплопроводности [14, 15]:

$$\lambda_{\text{изл}} = 4f\sigma T^3\delta,$$

где σ — постоянная Стефана - Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); δ — размер поры; f — коэффициент, связанный с оптико-геометрическими характеристиками, принятой моделью поры и схемой расчета; для пор в гомогенном материале со степенью черноты ε_m принимают $f = \varepsilon_m / (2 - \varepsilon_m)$; T — температура.

$\lambda_{\text{изл}}$ зависит не только от температуры, степени черноты поверхности, но и от особенностей пористой структуры. Особенно велик вклад излучения в эффективную теплопроводность крупнопористых изделий в связи с малым поглощением его в порах. Волокнисто-армированные

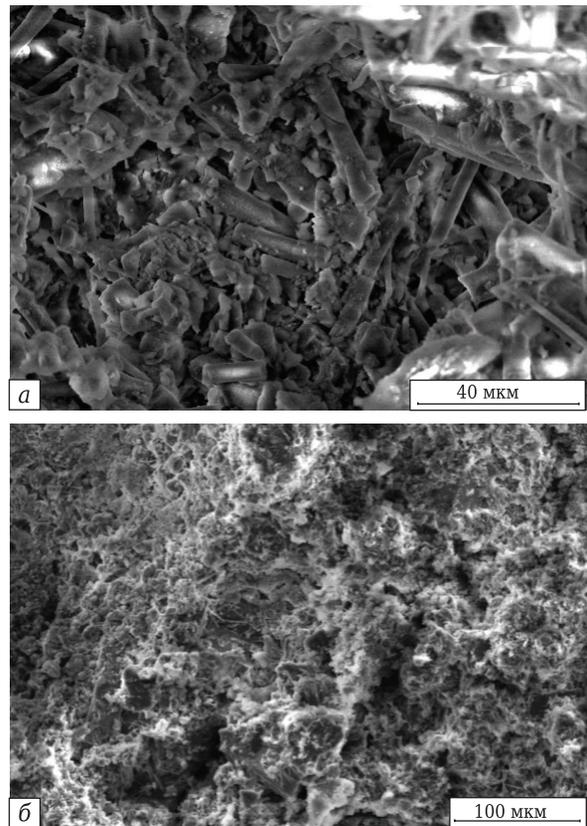


Рис. 1. Микроструктура волокнисто-армированного изделия с керамической алумосиликатной матрицей: а — матрица; б — корундовый пористый заполнитель

композиаты с алумосиликатной матрицей имеют низкие значения коэффициента теплопроводности, составляющие менее 0,35 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С ($\rho_{\text{каж}} < 1,3$ г/см³).

При спекании изделий поверхность контакта заполнителя, волокон и неорганической связки возрастает. Спекание композита на основе муллитокремнеземистого стекловолокна сопровождается усадкой и изменением его фазового состава. В частности, каолинит (из огнеупорной глины) превращается в муллит и свободный аморфный кремнезем по реакции $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. При использовании корундового пористого заполнителя корунд (2,54; 2,081; 1,599 Å), содержащийся в его тонкодисперсной составляющей, взаимодействует с избыточным кремнеземом при температуре выше 1300 °С с образованием вторичного муллита. При обжиге изделий происходит кристаллизация волокна (отсутствует гало на рентгенограмме). В волокнах изделий образуется муллит (5,36; 3,41; 3,38 Å) и α -кристобалит (4,15; 2,53 Å) (рис. 2). Предел прочности при сжатии изделий после обжига может достигать 10 МПа и более ($\rho_{\text{каж}} = 1,0\text{--}1,5$ г/см³).

Благодаря высокой термостойкости волокнисто-армированные композиты могут применяться в тепловых агрегатах, футеровка

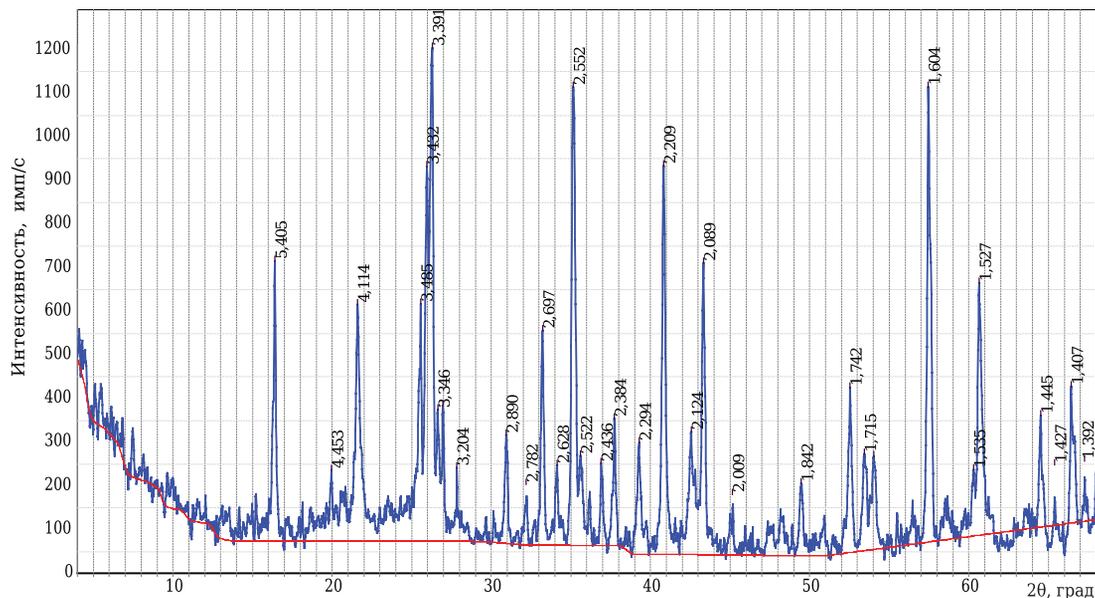


Рис. 2. Рентгенограмма волокнисто-армированного изделия с керамической алюмосиликатной матрицей



Рис. 3. Волокнисто-армированные изделия с керамической алюмосиликатной матрицей в футеровке свода щелевой роликовой печи обжига керамической плитки

которых испытывает достаточно резкие перепады температур (периодический режим работы, остановка и пуск после выполнения ремонта, аварийная остановка). Футеровка таких печей в этом случае подвергается резкому нагреву и охлаждению. В результате между поверхностью и внутренней частью материала возникает перепад температур. Очевидно, что в процессе подъема температур температура поверхности превышает температуру внутренней части. В процессе понижения температур возникает обратный перепад температур. При неоднородном распределении температур в материале из-за различия величин термического расши-

рения высокотемпературной и низкотемпературной части возникает напряжение, что может привести к разрушению материала [5].

Согласно теории двух стадий термостойкости, разрушение материала под влиянием термических напряжений происходит в две стадии: зарождения трещин и их роста. Зародившиеся трещины в гетерогенных материалах развиваются медленно или могут вообще не развиваться. Очевидно, что армирование волокнами, препятствует распространению зародышевых трещин. Этим объясняется высокая термостойкость волокнисто-армированных композиционных материалов [3, 4, 16].

Волокнисто-армированные композиционные материалы с керамической алюмосиликатной матрицей могут использоваться в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности. Особенно эффективно их применение в печах, эксплуатируемых в условиях периодического режима работы. Так, например, разработанные в ЗАО «ПКФ «НК» такие композиты показали высокие эксплуатационные свойства в рабочем слое печей периодического действия обжига различных видов керамики (в том числе огнеупорной), в частности в ОАО «Речицкий фарфоровый завод» и ЗАО «Теплохиммонтаж». Эксплуатация щелевой роликовой печи цеха керамической плитки ООО «ОСМиБТ» также показала высокие эксплуатационные свойства этих изделий (рис. 3) [17].

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

Garshin, A. P. Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

2. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Metallurgia, 1988. — 528 с.
5. **Масленникова, Г. Н.** Керамические материалы / Г. Н. Масленникова, Р. А. Мамаладзе, С. Мидзута, К. Коумото. — М. : Стройиздат, 1991. — 320 с.
6. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Стройиздат, 1964. — 534 с.
7. **ГОСТ 23619–79.** Материалы и изделия огнеупорные теплоизоляционные муллитокремнеземистые стекловолоконистые. Технические условия.
8. **ГОСТ 5040–2015.** Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Технические условия.
9. **Карклит, А. К.** Производство огнеупоров полусухим способом ; 2-е изд., перераб. и доп. / А. К. Карклит, А. П. Ларин, С. А. Лосев, В. Е. Верниковский. — М. : Metallurgia, 1981. — 320 с.
10. **Вяткина, Н. А.** Разработка технологии легких огнеупорных изделий различной кажущейся плотности : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (15–16 апреля 2004 г., Москва) / Н. А. Вяткина, О. В. Надымова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 31.
11. **Петровский, Э. А.** Современные эффективные высокотемпературные теплоизоляционные изделия для промышленного оборудования / Э. А. Петровский // Сталь. — 2007. — № 5. — С. 19–21.
12. **Зедгендзе, И. Г.** Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгендзе. — М. : Наука, 1976. — 390 с.
13. **Зубащенко, Р. В.** Футеровка малогабаритной туннельной печи высокоглиноземистыми изделиями на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 3–5.
14. **Кац, С. М.** Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С. М. Кац. — М. : Metallurgia, 1981. — 274 с.
15. **Литовский, Е. Я.** Теплофизические свойства огнеупоров : справочное издание / Е. Я. Литовский, Н. А. Пучкелевич. — М. : Metallurgia, 1982. — 152 с.
16. **Зубащенко, Р. В.** Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 3–5.
17. **Зубащенко, Р. В.** Опыт применения термостойких теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности / Р. В. Зубащенко // Стекло и керамика. — 2017. — № 6. — С. 21–23. ■

Получено 15.11.17
© Р. В. Зубащенко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

THERMEC'2018 in FRANCE MINES ParisTech Université de Lille UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS TOURS

www.thermec2018.sciencesconf.org

THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов
Обработка, изготовление, свойства, применение 8–13 июля 2018 г., Париж, Франция