

К. т. н. М. Ю. Бабкин, к. т. н. С. И. Боровик (✉), к. т. н. А. И. Солдатов

ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), г. Челябинск, Россия

УДК 66.046.44

ЗАВИСИМОСТЬ УПРУГОСТИ ОБОЖЖЕННОЙ ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ ОТ СТЕПЕНИ ЕЕ УПЛОТНЕНИЯ

Исследовано влияние плотности холоднонабивной подовой массы на динамический модуль упругости обожженной массы. Установлено, что анализ кривых модуля упругости позволяет определить область оптимального уплотнения подовой массы, в которой она имеет уровень механических свойств, сравнимый с подовыми блоками.

Ключевые слова: упругость материала, динамический модуль упругости, холоднонабивная подовая масса, обжиг.

Производство материалов и изделий с применением углеродного связующего — углеродсодержащих огнеупоров, графитированных электродов, холоднонабивной подовой массы — предусматривает проведение их термической обработки (обжиг) для придания прочности и формирования структуры материала.

В процессе обжига в связующем протекают процессы, связанные со структурными превращениями (деструкция, полимеризация, карбонизация), которые зависят от температурно-временных параметров процесса (скорости проведения обжига, продолжительности, конечной температуры), свойств исходной массы, предварительного ее уплотнения и т. д. Отклонения параметров процесса от оптимальных могут привести к напряженно-деформированному состоянию материала, образованию трещин и дефектов, которые выявляются только на готовых изделиях или в процессе эксплуатации.

Процессы образования трещин и дефектов в материале, а также формирование структуры углеродного каркаса кокса при карбонизации определяются упругостью материала (свойством материалов и изделий восстанавливать форму и объем после прекращения воздействия термического напряжения). В процессе трещинообразования важным является не сам факт образования трещины, а именно момент ее зарождения и условия, которые приводят к такому результату, поэтому, контролируя упругость материала в процессе термической нагрузки,

можно проследить структурно-прочностные изменения материала и спрогнозировать его прочностные свойства [1, 2].

Количественной характеристикой упругих свойств материалов служит модуль упругости E , который может быть статическим или динамическим. При воздействии высоких температур определение статического модуля упругости затруднительно, поэтому для оценки формирования структурно-прочностных свойств материалов используют динамический модуль упругости, определяемый по акустическим параметрам материала, который является информативным оценочным показателем, позволяющим оценить структурно-прочностные изменения в пеке-связующем в процессе термической нагрузки.

Катодная подина алюминиевого электролизера состоит из большого количества обожженных углеродных блоков, для соединения которых используется холоднонабивная подовая масса (ХНПМ). В период подготовки электролизера к эксплуатации проводится предварительный обжиг подины с целью карбонизации массы в межблочных швах для придания монолитности углеродной подины. Проведено исследование изменения в процессе обжига упругости ХНПМ, применяемой в межблочных швах катодной подины алюминиевого электролизера.

Нарушение монолитности связано с расстрескиванием подины, которое может происходить как по телу самого подового блока, так и по объему холоднонабивной подовой массы. Последний вариант является более вероятным, так как связан с возможными отклонениями в технологии укладки блоков и набивке массы, которая осуществляется ручной пневмотрамбовкой и контролируется визуально, а также со свойствами самого блока и используемой подовой массы.



С. И. Боровик
E-mail: s2305028@yandex.ru

Цель настоящей работы — определение зависимости изменения динамического модуля упругости E ХНПМ в процессе обжига от степени уплотнения подовой массы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки состояния подовой массы разной степени уплотнения в процессе обжига определяли E в интервале 20–900 °С методом ультразвукового контроля.

Исследовали ХНПМ, изготовленные по ТУ 1914-071-05785218-99 «Масса углеродная подовая (холодонабивная)» и ТУ 48-12-57-89 «Масса холодонабивная для алюминиевых электролизеров», с применением пластифицированного каменноугольного пека в качестве связующего. Из подовой массы ручным динамическим способом в глухую матрицу прессовали цилиндрические образцы диаметром 50 мм разной плотности в диапазоне 1,47–1,65 г/см³. Учитывая, что кажущаяся плотность ХНПМ у разных производителей может колебаться в пределах от 1,41 до 1,60 г/см³, максимальная кажущаяся плотность, до которой удалось уплотнить массу, составила 1,65 г/см³. После выдержки при комнатной температуре не менее 1 сут образцы обжигали при температуре до 900 °С, скорость нагрева 3 °С/мин.

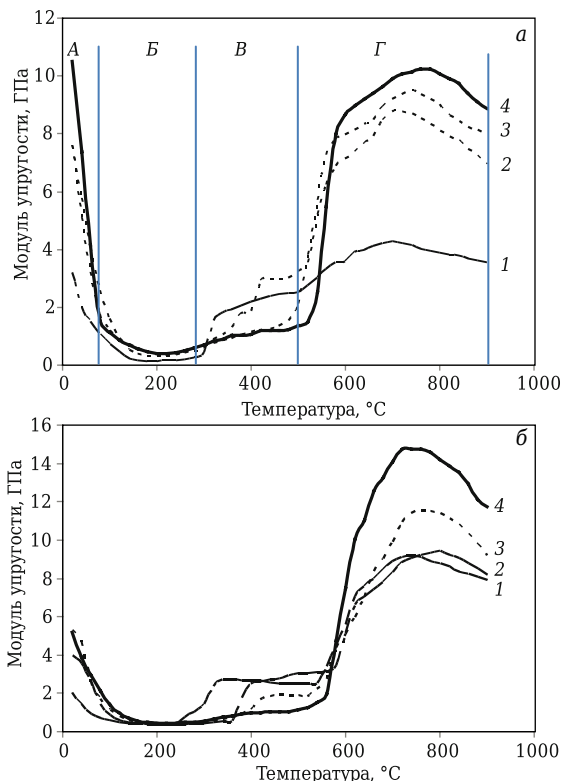
В процессе обжига измеряли время прохождения ультразвука в поперечном (диаметральном) направлении сквозным способом прозвучивания образца. Ввод в образец и прием прошедших через него ультразвуковых колебаний осуществляли керамическими стержневыми волноводами. Время прохождения ультразвука определяли с помощью ультразвукового прибора УК-14П на частоте ультразвуковых колебаний 60 кГц с относительной погрешностью не более ±1,0 % [3]. Динамический модуль упругости E , ГПа, рассчитывали по формуле:

$$E = (C/1000)^2 \cdot d_k,$$

где C — скорость ультразвука, $C = (L/(t_1 - t_2)) \cdot 10^3$, м/с; L — база прозвучивания (размер образца в направлении прозвучивания), мм; t_1 — время прохождения ультразвука, мкс; t_2 — время прохождения (задержка) в звуководах, мкс; d_k — кажущаяся плотность образца, г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости E подовой массы в процессе обжига показаны на рисунке. Обжиг подовой массы, наполнителем которой являются углеродные компоненты, а связующим — пластифицированный каменноугольный пек, сопровождается процессом карбонизации пека-связующего. Так как пек играет роль связующего между зёрнами наполнителя, то структурные преобразования, протекающие в нем при обжиге, будут оказывать влияние на прочность



Температурные зависимости E подовых масс при разной плотности набивки, г/см³: 1 — 1,47; 2 — 1,55; 3 — 1,60; 4 — 1,65; а — подовая масса, изготовленная по ТУ 1914-071-05785218-99; б — подовая масса, изготовленная по ТУ 48-12-57-89

обожженной массы и определять условия прохождения акустических колебаний [4]. Следовательно, величина скорости ультразвука и E будут определять упруго-прочностные свойства пека-связующего и подовой массы в целом.

На начальной стадии обжига до 100 °С (стадии размягчения связующего) происходит снижение E . Это обусловлено изменением реологического состояния массы, связанного с ослаблением межмолекулярных связей и разрушением надмолекулярной структуры пека-связующего, и приводит к снижению вязкости и механической прочности массы.

При 130–140 °С пек-связующее переходит в вязко-пластичное состояние [4] и при дальнейшем нагреве до 250 °С вязкость и прочность массы снижаются. При этом E достигает своего минимума 0,2–0,3 ГПа (см. рисунок).

При 250–270 °С начинается процесс поликонденсации пека, в результате которого в изотропной среде зарождаются центры жидкокристаллической среды — мезофазы (конденсированных ароматических агрегатов). Этот процесс сопровождается выделением летучих продуктов и протеканием реакций поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Появление центров мезофазы и их дальнейший рост приводят к некоторому повышению E с ростом температуры до 350 °С. При дальнейшем нагреве, вследствие роста жидкокристаллических центров (образование сфер мезофазы), происходит повышение E , который может достигать локального максимума при 460–480 °С. В этом интервале температур происходит инверсия фаз, так как количество мезофазы в изотропной среде достигает достаточно высокой концентрации (до 50 %), и переход от изотропной фазы к анизотропной жидкокристаллической [4, 5]. При дальнейшем нагреве до 520 °С происходит рост и слияние сфер мезофазы, т. е. образование сплошной жидкокристаллической матрицы. При этом E остается почти постоянным или может незначительно снижаться.

На следующем этапе нагрева 520–580 °С в результате перехода мезофазы в твердокристаллическое состояние (полукокс) E резко возрастает и при дальнейшем нагреве плавно достигает максимального значения в интервале 700–800 °С, где завершается превращение связующего из полукокса в кокс. Образец обожженной подовой массы при этом достигает наибольшей прочности.

Таким образом, температурный диапазон изменения E при обжиге подовой массы может быть разделен на следующие основные стадии (см. рисунок, а): размягчение и плавление пека (связующего) — участок А, формирование мезофазы — участок Б, образование пекового полукокса — участок В и превращение его в кокс — участок Г.

Сравнительный анализ кривых изменения E ХНПМ в процессе обжига (см. рисунок) показывает, что по мере увеличения плотности набивки от 1,47 до 1,65 г/см³ увеличивается E обожженной подовой массы и наблюдаются закономерности в поведении кривых. В интервале 300–500 °С с увеличением плотности набивки ширина ступени (уступа) уменьшается, перегиб на кривой исчезает и кривая приобретает пологий характер. В интервале 500–600 °С рост E происходит скачкообразно и восходящая кривая становится более крутой. В интервале 700–800 °С отмечена тенденция смещения абсолютного максимума E в сторону более высоких температур.

Объяснить установленные закономерности можно динамикой процесса выделения летучих продуктов в процессе карбонизации, которая зависит от плотности исходной массы. Так как в процессе уплотнения верхняя часть поверхностного слоя межблочного шва имеет более плотную (низкопористую) структуру, а внутренняя часть менее плотную, то в процессе обжига массы при карбонизации связующего происходит расширение газа во внутренних закрытых порах, что приводит к значительному росту давления внутри таких пор. С ростом температуры

обжига происходит значительный рост давления газа во внутренних порах, который усугубляется выделением летучих компонентов из связующего. Далее происходит резкий прорыв разогретых газов в атмосферу.

Для массы с менее плотной набивкой такой прорыв летучих продуктов из внутренних слоев происходит раньше, чем у массы, имеющей более высокую плотность. В результате на кривой, отражающей зависимость модуля упругости от температуры, появляется ступень (см. рисунок, а, участок В), расположенная параллельно оси температур, момент появления которой характеризует сопротивление массы выходу продуктов деструкции. Для более плотной массы появление ступени сдвинуто в область более высоких температур, так как требуется больше энергии для выхода летучих компонентов из пор наружу. Протяженность этой ступени зависит от плотности массы и характеризует временной период выделения из внутренних слоев летучих продуктов. При плотности набивки 1,60 г/см³ и выше явно выраженная ступень приобретает пологий вид и практически исчезает.

Так как скорость ультразвука в газах меньше, чем в твердых материалах, то выделение газообразных продуктов в процессе карбонизации образцов ХНПМ приводит к росту скорости ультразвука и, соответственно, росту E . На рисунке, а в зоне В видно, что значения E у образцов с меньшей плотностью прессования выше, чем у образцов с высокой плотностью прессования. Данный факт объясняется тем, что в образцах с меньшей плотностью прессования выделение газообразных продуктов происходит быстро (скачкообразно), что приводит к резкому росту скорости ультразвука и E по сравнению с более плотными образцами.

Чем плотнее масса и больше временной период выхода летучих продуктов, тем меньше скорость процессов поликонденсации и термодеструкции с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. При этом увеличивается глубина превращения пека-связующего (накопление полициклических углеводородов и гетероатомных органических соединений) с образованием кристаллической структуры кокса высокой прочности [6].

Таким образом, можно заключить, что при набивке подины массу следует уплотнять до плотности, при которой локальный максимум (ступенька-уступ) в интервале 300–500 °С исчезает (участок В), а отсутствие ступени на температурных кривых зависимости E можно считать оценочным критерием для оптимального уплотнения холодно-набивной подовой массы.

Следует отметить, что в области оптимального уплотнения (1,60–1,65 г/см³) E обожженной массы имеет максимальное значение (см. рисунок), что подтверждается линейной зависимо-

стью механических свойств обожженной массы от плотности набивки [2].

Анализ температурных кривых зависимости E показал, что для подовой массы точкой перехода к области оптимальных физико-механических свойств является плотность набивки 1,60–1,65 г/см³. При меньшей степени уплотнения подовой массы не достигается требуемый уровень модуля упругости и, соответственно, прочность обожженного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость упругости обожженной холоднонабивной подовой массы от степени ее уплотнения. При определении оптимального уплотнения холодно-набивной подовой массы необходимо учитывать динамику изменения кривой E в диапазоне 300–500 °С. В данном температурном интервале протекают процессы об-

разования пекового полукокса и критерием его прочностной оценки может служить E .

Плотность набивки подовой массы определяет уровень физико-механических свойств обожженной массы: чем выше плотность набивки подовой массы, тем выше скорость ультразвука, E и прочность массы после обжига.

Анализ температурных зависимостей E , полученных при обжиге образцов углеродной подовой массы, позволил определить диапазон ее оптимального уплотнения 1,60–1,65 г/см³. В этом диапазоне уплотнения подовая масса приобретает физико-механические свойства, сопоставимые со свойствами подовых блоков.

Изменение механических свойств обожженной подовой массы с увеличением плотности набивки необходимо учитывать при подборе подовых блоков для формирования катодной подины алюминиевого электролизера.

Библиографический список

1. **Бабкин, М. Ю.** Исследование напряженно-деформированного состояния углеродной подины алюминиевого электролизера при обжиге / М. Ю. Бабкин, Г. М. Михайлюк // *Алюминий Сибири* – 2005 г. ; сб. науч. статей. — Красноярск : Бона Компани, 2005. — С. 242–245.
2. **Бабкин, М. Ю.** Исследование взаимосвязи скорости ультразвука с плотностью холоднонабивной подовой массы / М. Ю. Бабкин, Г. М. Михайлюк, Н. В. Негуторов // *Цветные металлы*. — 2003. — № 2. — С. 63–67.
3. **Клюев, В. В.** Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий : справочник. Т. 2 / В. В. Клюев. — М. : Машиностроение, 1976. — 327 с.
4. **Михайлюк, Г. М.** Исследование температурной зависимости амплитуды ультразвуковых колебаний ка-

менноугольного пека в процессе его плавления / Г. М. Михайлюк, Н. В. Негуторов, В. И. Бондарчук // *Химия твердого топлива*. — 1992. — № 2. — С. 113–115.

5. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек: получение, переработка, применение / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М. : Металлургия, 1981. — 208 с.

6. **Харлампович, Г. Д.** Технология коксохимического производства / Г. Д. Харлампович, А. А. Кауфман. — М. : Металлургия, 1995. — 384 с. ■

Получено 23.10.19

© М. Ю. Бабкин, С. И. Боровик,
А. И. Солдатов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6th International Conference and Expo on

CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS

Международная конференция и выставка по
КЕРАМИКЕ И КОМПОЗИТНЫМ
МАТЕРИАЛАМ

8–9 июня 2020 г. г. Франкфурт, Германия

<https://ceramics.insightconferences.com/>

