

К. т. н. **С. С. Добросмыслов**^{1,2} (✉), к. т. н. **М. М. Симуни**^{1,2,3}, к. т. н. **А. С. Воронин**^{1,2},
Ю. В. Фадеев¹, к. х. н. **В. Е. Задов**¹, к. ф.-м. н. **Г. Е. Нагибин**², к. т. н. **С. В. Хартов**¹

¹ ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «КНЦ СО РАН», г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

³ ФГБОУ ВО «Сибирский университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва», г. Красноярск, Россия

УДК 666.974.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРНОГО БЕТОНА

Приведены результаты исследований влияния нановолокна оксида алюминия на физико-механические характеристики огнеупорного бетона NPC-21AC. Показано, что использование нановолокна повышает предел прочности при изгибе на 50 %, а предел прочности при сжатии на 30 % при уменьшении модуля Юнга на 15 %. Повышение физико-механических характеристик приводит к увеличению термостойкости на 54–72 % в зависимости от скорости теплообмена. Приведены результаты исследования микроструктуры полученного материала.

Ключевые слова: термостойкость, нановолокно, оксид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

По своему назначению огнеупорные материалы условно можно разделить на две группы. Первая — материалы, используемые для футеровки оборудования непрерывного цикла работы, например для стекловаренных и металлургических печей. Вторая — материалы периодического использования, например тигли и лотки, предназначенные для транспортировки расплавленного металла. Для разных огнеупоров существуют свои лимитирующие характеристики, определяющие эксплуатационные свойства. Повышение срока службы огнеупорных изделий снижает затраты на производство и утилизацию отработанных материалов и уменьшает техногенное воздействие на окружающую среду.

Бетонные огнеупорные материалы широко применяют в металлургии [1] для производства тиглей, лотков и других изделий, испытывающих периодические нагрузки. Основным показателем, определяющим срок эксплуатации такого изделия, является термостойкость [2, 3]. Термостойкость определяется общей прочностью и динамикой развития трещин [4]. Один из способов

повышения термостойкости связан с торможением распространения трещин при циклическом нагружении материала. В ряде случаев возможна остановка трещин на порах материала [5]. Поры в материалах в большинстве случаев имеют сферическую форму, что не приводит к значительному отклонению и торможению трещин. В то же время наличие в структуре материальных объектов волокнистых компонентов приводит к существенному отклонению и торможению трещин, возникающих при нагружении материала [6], причем оптимальным армирующим материалом являются наноразмерные добавки [7]. В связи с тем, что температура эксплуатации огнеупоров довольно высокая, использование классических армирующих волокнистых компонентов (например, углеродного волокна) затруднено в связи с выгоранием в процессе эксплуатации. Необходимо использовать материалы, химически стабильные в воздушной и восстановительной атмосферах. В огнеупорных бетонах весьма перспективными армирующими компонентами являются наноразмерные волокна на основе оксида алюминия, остающиеся стабильными при высоких температурах и приводящие к отклонению трещин волокном [8, 9].

В качестве армируемого огнеупорного бетона был выбран материал НПЦ-21AC, используемый для производства лотков и каналов, служащих для транспортировки расплавленного алюминия.



С. С. Добросмыслов
E-mail: dobrosmyslov.s.s@gmail.com

Основная цель настоящей работы — исследование влияния нановолокна оксида алюминия на термостойкость огнеупорного бетона НПЦ-21АС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез огнеупорного материала осуществляли по классической бетонной технологии методом виброформования. Отжиг проводили в условиях, максимально приближенных к применяемым в промышленном производстве изделий (продолжительность 48 ч, максимальная температура 700 °С).

Пределы прочности при сжатии и изгибе исследовали согласно ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». В рамках испытаний были получены диаграммы деформаций, что позволило определить модуль Юнга. Пористость и плотность определяли согласно ГОСТ 24468–80 «Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий». В качестве прессы использовали испытательную машину Instron 3369.

Морфологию и геометрические характеристики нановолокон оксида алюминия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Hitachi HT 7700 (Japan), ускоряющее напряжение составляло 100 кВ. Для получения одиночных нановолокон оксида алюминия для ПЭМ макроскопический пучок нановолокон диспергировали в этаноле при помощи штокового ультразвукового гомогенизатора модели УЗТА-0.1/28-О (Россия) в течение 1 мин, затем в дисперсию погружали медную сетку, покрытую углеродом, для переноса микроколичества нановолокон.

Морфологическое исследование композитов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM 3000 (Japan), оборудованном приставкой рентгеновского микроанализа BruckerXFlash 430 (Germany), ускоряющее напряжение 15 кВ.

Оксидный состав бетона НПЦ-21АС, мас. %: Al_2O_3 22,8, SiO_2 73,3, CaO 3,5. Вяжущим в данной системе выступает алюминат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Предположим, что весь оксид кальция химически связан с оксидом алюминия. Исхо-

дя из молярных масс (CaO и Al_2O_3 56 и 102 г/моль соответственно), можно предположить, что на образование молекулы алюмината кальция требуется в 1,8 раза больше Al_2O_3 , чем CaO . Следовательно, в алюминате кальция химически связаны 3,5 % CaO и 6,37 % Al_2O_3 . Избыточный оксид алюминия может выступать в качестве активного термостойкого заполнителя.

По результатам ситового анализа содержание частиц по размерам в бетоне НПЦ-21АС, %: >1 мм 39, 1–0,63 мм 6, 0,63–0,5 мм 3,9, 0,5–0,315 мм 5,0, 0,315–0,16 мм 22,3, 0,16–0,1 мм 16,8, 0,1–0,08 мм 5,0, 0,08–0,05 мм 0,3. Размер частиц НПЦ-21АС имеет явную бимодальную зависимость. Данный результат связан с тем, что в качестве малоразмерного заполнителя выступает аморфный оксид кремния.

Отдельные волокна армирующего бетон оксида алюминия представляют собой монокристаллы или цепочки монокристаллов, имеющие структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В связи с тем, что фазовый переход из γ -фазы в α -фазу начинается при 1100 °С, в процессе обжига фазовый переход не происходит. Результаты исследования волокна оксида алюминия с помощью просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис. 1. После ультразвуковой обработки нановолокно образует конгломераты размером порядка 2–4 мкм (см. рис. 1, а).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов исследования морфологии поверхности (рис. 2) можно сделать вывод, что на микроуровне бетон представляет собой композицию, включающую в себя крупные и мелкие частицы. Результаты данного исследования, а также элементный анализ подтверждают ранее выдвинутое предположение о химическом составе бетона. Практически весь оксид кальция химически связан с оксидом алюминия, частицы тонкомолоты, оксид алюминия выступает в качестве тонкомолотого наполнителя, а оксид кремния — аморфный заполнитель.

Добавка нановолокна оксида алюминия приводит к незначительному разрыхлению системы. В целом структура не претерпевает существенных изменений (рис. 3).

При исследовании поверхности модифицированного материала в ряде случаев наблюдались

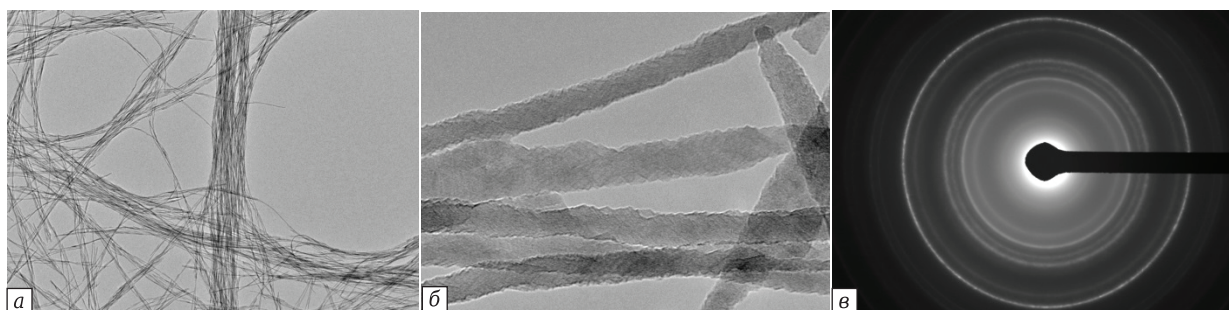


Рис. 1. Микрофотографии нановолокна оксида алюминия: а — $\times 10000$; б — $\times 300000$; в — дифрактограмма нановолокна оксида алюминия, доказывающая, что волокно состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

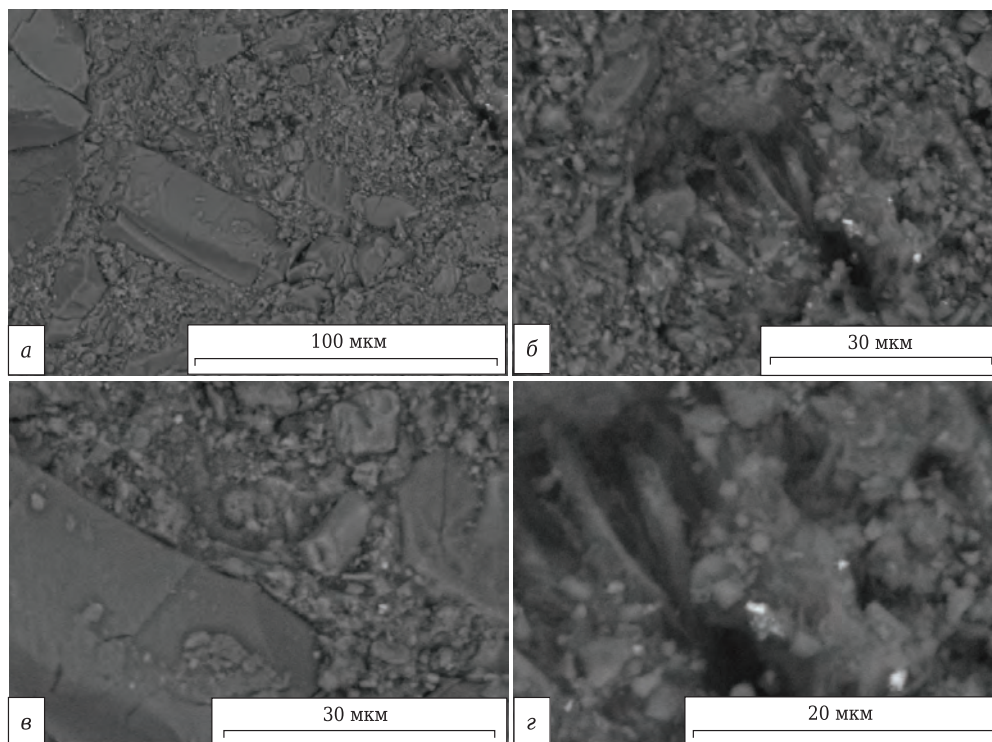


Рис. 2. Морфология поверхности спила бетона НПЦ-21АС: а — $\times 1000$; б — $\times 2500$; в — $\times 3000$; з — $\times 5000$

недиспергированные агломераты армирующего волокна. Микрофотографии блока волокон, полученные для бетона НПЦ-21АС с добавкой волокна оксида алюминия 0,5 %, показаны на рис. 4.

Размер недиспергированного блока волокон составляет порядка 20 мкм. Незначительное количество недиспергированных блоков свидетельствует о хорошем распределении волокна по объему материала.

На рис. 5 показаны зависимости пределов прочности образцов огнеупорного бетона при сжатии и изгибе, а также плотность материала в зависимости от концентрации добавки. Расчет предела прочности при изгибе осуществляли по трем образцам, при сжатии — по шести образцам.

При концентрациях нановолокна до 0,5 % происходит упрочнение материала, а также

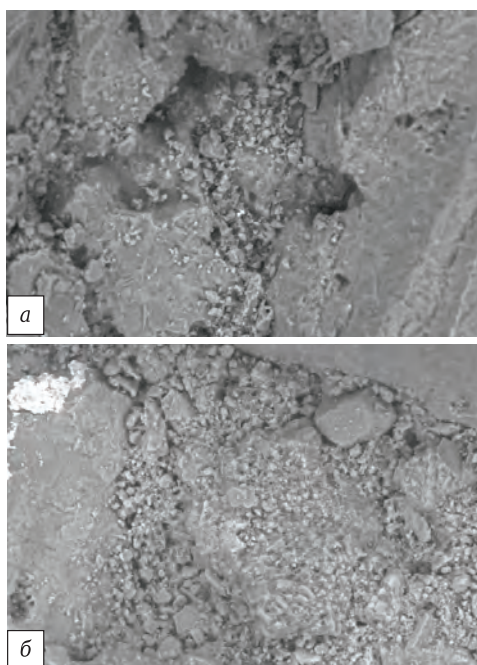


Рис. 3. Микрофотографии скола референсного образца (а) и образца, модифицированного 0,25 % нановолокна (б). $\times 1000$

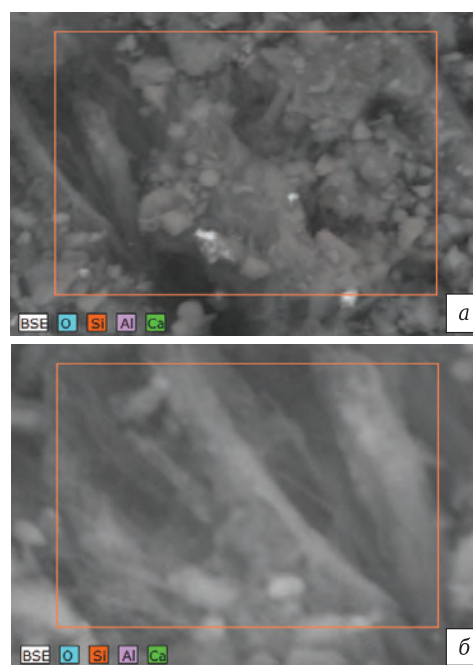


Рис. 4. Морфология поверхности и элементный анализ спила бетона NPC-21АС с добавкой 0,5 % нановолокон оксида алюминия: а — $\times 5000$; б — $\times 10000$

увеличение плотности. Увеличение плотности связано с тем, что при небольших концентрациях нановолокно оксида алюминия способствует скольжению зерен относительно друг друга. При этом волокна формируют вокруг себя наноразмерную область, сопоставимую с размерами единичного волокна порядка 10 нм (см. рис 1, а), которая способствует виброуплотнению материала. Дальнейшее снижение плотности и прочности связано с тем, что данные области начинают пересекаться, что снижает подвижность смеси при виброуплотнении.

На рис. 6 показана кривая деформации для референсного и модифицированного образцов. Результаты получены путем усреднения данных для трех образцов.

Оценка огнеупорности материала может осуществляться по следующему критерию [10]:

$$R = \frac{\sigma(1-\mu)}{E\alpha}, \quad (1)$$

где R — термостойкость, К; σ — прочность, Па; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга, Па; α — ТКЛР, K^{-1} .

В зависимости от критериев теплоотдачи (числа Био) также выделяют следующие зависимости:

$$R^1 = \frac{\sigma(1-\mu)}{E\alpha} \lambda, \quad R^2 = \frac{\sigma(1-\mu)}{E\alpha} a, \quad (2)$$

где λ — коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К); a — коэффициент температуропроводности материала, m^2/s .

Выражение (1) применяется при значении числа Био > 20 , выражение (2) R^1 — при Био < 2 , а R^2 — при постоянной скорости изменения температуры. Критерий Био зависит от множества параметров, связанных с теплоотдачей, поэтому рассмотрим все три параметра.

Теплопроводность материала без учета радиационной составляющей определяется следующим выражением:

$$\lambda = \lambda_0(1 - A \cdot P), \quad (3)$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности беспористого материала, Вт/(м·К); A — коэффициент, зависящий от пористости; P — пористость.

Коэффициент температуропроводности материала a рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho}, \quad (4)$$

где C_p — теплоемкость материала, Дж/(кг·К); ρ — плотность, kg/m^3 .

Для оценки повышения термостойкости предположим, что коэффициенты Пуассона и ТКЛР не зависят от наличия добавки. Тогда отношение термостойкости модифицированного материала к термостойкости референса будет равно:

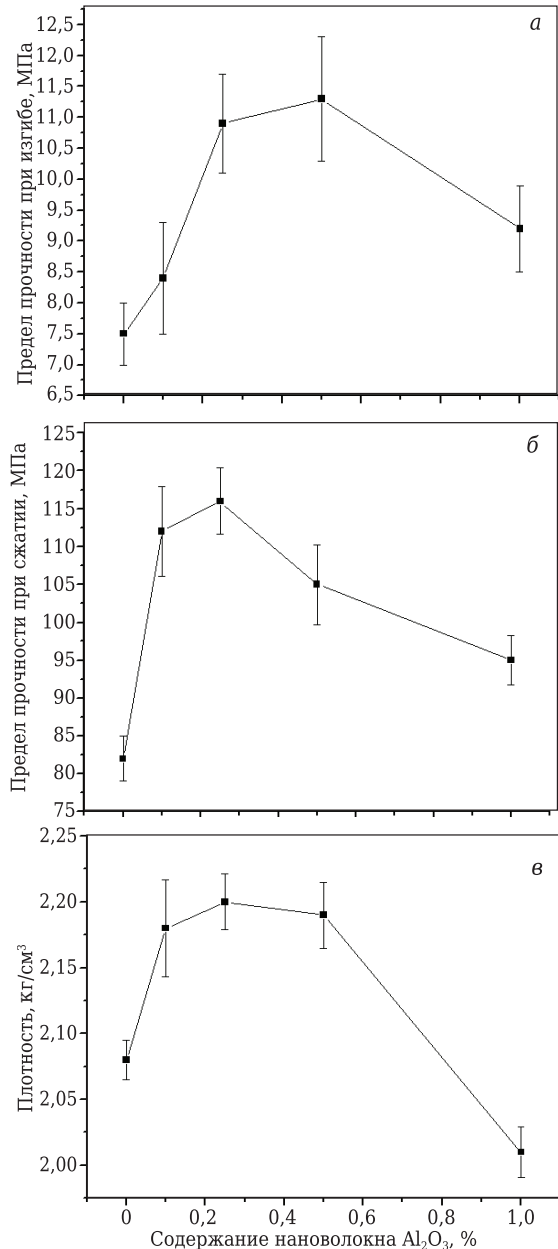


Рис. 5. Результаты исследований пределов прочности при изгибе (а) и сжатии (б), а также плотности образцов (в)

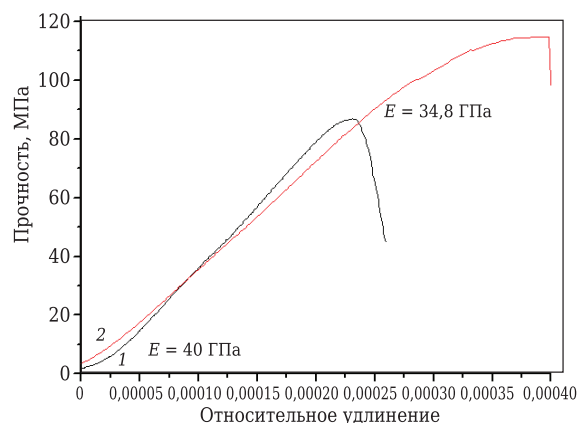


Рис. 6. Кривая деформации референсного (1) и модифицированного 0,25 % нановолокном Al_2O_3 материала (2)

$$\frac{R_{\text{мод}}}{R_{\text{реф}}} = \frac{\sigma_{\text{мод}} E_{\text{реф}}}{\sigma_{\text{реф}} E_{\text{мод}}}, \quad (5)$$

Анализ результатов показывает, что использование нановолокна оксида алюминия приводит к повышению термостойкости на 62 % согласно критерию (1). Аналогично воспользуемся зависимостями (3) и (4) и получим:

$$\frac{R_{\text{мод}}^1}{R_{\text{реф}}^1} = \frac{\sigma_{\text{мод}} E_{\text{реф}} \lambda_{\text{мод}}}{\sigma_{\text{реф}} E_{\text{мод}} \lambda_{\text{реф}}}, \quad \frac{R_{\text{мод}}^2}{R_{\text{реф}}^2} = \frac{\sigma_{\text{мод}} E_{\text{реф}} a_{\text{мод}}}{\sigma_{\text{реф}} E_{\text{мод}} a_{\text{реф}}}. \quad (6)$$

Если пренебречь массой и теплоемкостью воздуха, то получим

$$\frac{C_p}{C_{p0}} = (1 - \Pi), \quad \frac{\rho}{\rho_0} = (1 - \Pi), \quad (7)$$

где C_{p0} — теплоемкость беспористого материала, Дж/(кг·К); ρ_0 — истинная плотность, кг/м³.

Сопоставив зависимости (4), (6) и (7), получим, что для критерия R^1 повышение термостойкости составляет 72 %, а для критерия R^2 — 54 %.

Библиографический список

1. **Kashcheev, I. D.** Developing refractory concretes of aluminosilicate- and alumina-based compositions for high-temperature equipment in ferrous metallurgy / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev, A. A. Ryaplova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 281–284. <https://doi.org/10.1007/s11148-014-9708-x>.
2. **Апалькова, Г. Д.** Разработка огнеупорных бетонов алюмосиликатного и глиноземистого состава для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 7. — С. 15–18. https://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/518?locale=ru_RU.
3. **Апалькова, Г. Д.** Destruction of graphitized electrodes under the conditions of thermal shock / G. D. Apal'kova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 163–169. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0199-z>.
4. **Апалькова, Г. Д.** Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара / Г. Д. Апалькова // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 3. — С. 57–63. <https://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/943/856>.
5. **Kashcheev, I. D.** Study of thermal shock resistance of pulsed high-temperature equipment refractories / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, R. V. Dzerzhinskii, A. V. Fedotov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 369–372. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9986-6>.
6. **Кащеев, И. Д.** Исследование термостойкости огнеупоров для импульсных высокотемпературных установок / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, Р. В. Дзержинский, А. В. Федотов // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 7. — С. 43–47. <https://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/656/647>.
7. **Feng, D.** Effect of Al₂O₃ + 4SiO₂ additives on sintering behavior and thermal shock resistance of MgO-based ceramics / D. Feng, X. Luo, Zh. Xie, P. Han // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 417–422. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9996-4>.
8. **Фэн, Д.** Влияние добавки Al₂O₃ + 4SiO₂ на спекание и термостойкость керамики на основе MgO / Д. Фэн, С. Ло, Ц. Цзан, Ч. Се, П. Хань // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 8. — С. 48–54. <https://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/669/660>.
9. **Хасанов, О. Л.** Характер разрушения поверхности керамики В₄С при локальном нагружении / О. Л. Хасанов,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Нановолокна оксида алюминия равномерно распределяются по всему объему при стандартном изготовлении образцов огнеупорного бетона НПЦ-21АС.
2. Добавка волокна от 0,1 до 0,5 мас. % приводит к увеличению плотности, пределов прочности при сжатии и изгибе.
3. Максимум предела прочности при сжатии достигал при концентрации 0,5 % нановолокна, а предел прочности при изгибе и сжатии — при концентрации 0,25 %.
4. Использование 0,25 % нановолокна при быстром охлаждении материала повышает термостойкость на 62 %, при медленном — на 72 %, а при равномерном — на 54 %.

Исследования методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

- В. К. Струц, З. Г. Букбаева [и др.] // *Физика и химия обработки материалов.* — 2013. — № 2. — С. 41–47. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18929791>.
6. **Demirhan, S.** Impact behaviour of nanomodified deflection-hardening fibre-reinforced concretes / S. Demirhan, G. Yildirim, Q. S. Banyhussan [et al.] // *Magazine of Concrete Research.* — 2019. — P. 1–46. <https://doi.org/10.1680/jmacr.18.00541>.
7. **Гончарова, М. А.** Жаростойкие бетоны из боя шамотных огнеупоров с нанодобавками / М. А. Гончарова, Г. Е. Штефан // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2014. — № 6. — С. 29–33. <http://i.uran.ru/webcab/system/files/journalspdf/ogneupory-i-tehnicheskaya-keramika/ogneupory-i-tehnicheskaya-keramika-2014-n-6/otc62014.pdf>.
8. **Савченко, Н. Л.** Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ / Н. Л. Савченко, П. В. Королёв, А. Г. Мельников [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* — 2008. — № 1. — С. 94–99. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12771426>.
9. **Sokov, V. N.** Heat-resistant corundum concrete reinforced with aluminum oxide fibers synthesized within a matrix during firing. Part 5. Bases of reinforced corundum concrete technology and study of physicomechanical properties / V. N. Sokov, S. D. Sokova, V. V. Sokov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 34, 35. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9779-3>.
10. **Соков, В. Н.** Термостойкие корундовые бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 6. Корундовый бетон / В. Н. Соков, С. Д. Сокова, В. В. Соков // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 2. — С. 39–40. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-2-39-40>.
11. **Стрелков, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелков, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с. ■

Получено 13.10.20

© С. С. Добросмыслов, М. М. Симунин,
А. С. Воронин, Ю. В. Фадеев, В. Е. Задов,
Г. Е. Нагибин, С. В. Хартов, 2020 г.