

Д. Т. Н. В. Н. Соков (✉), К. Т. Н. С. Д. Сокова

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1]-486.017:536.495

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 1. Термостойкость высокотемпературных материалов и пути ее повышения

Высокие термомеханические свойства корундового бетона можно получить путем создания матрицы с равномерно распределенными в ней корундовыми волокнами. Волокна синтезируются в процессе оптимально выбранного режима термообработки композиции, содержащей специальные фибры.

Ключевые слова: корундовый бетон, термостойкость, армирование, композиционные материалы, матрица, концентрация напряжений, способы получения волокон.

Иntenсивное развитие науки и техники, внедрение новых производственных процессов требуют большого количества высококачественных огнеупорных материалов, к которым предъявляются новые повышенные требования. Так, чтобы обеспечить работоспособность конструкции, часто оказывается недостаточным добиться только ее механической прочности даже при сложных силовых и тепловых нагрузках. Необходимо, чтобы выбранный конструкционный материал, обладая способностью противостоять агрессивному химическому воздействию среды, имел высокие теплофизические свойства, эрозионную устойчивость, отвечал ряду других требований, определяющих критерии работоспособности в процессе длительной эксплуатации, а следовательно, влияющих на технико-экономические показатели высокотемпературных процессов.

Поэтому вопросы изыскания и разработки новых огнеупорных материалов, способных противостоять тепловым воздействиям, являются в настоящее время весьма актуальными, так как именно они зачастую играют определяющую роль при создании нового типа устройств и установок во многих отраслях промышленности. Так, при синтезе аммиака и конверсии метана в высокопроизводительных конвертерах парогазовая смесь на входе в конвертер содержит водяные пары, водород, оксид углерода, взаимодействие которых с содержащимися в футеровке оксидами железа и кремния приводит к зна-

чительным напряжениям в футеровке агрегата и последующему ее разрушению. Кроме того, выделяющийся кремний отлагается на стенках труб теплоизоляционной аппаратуры, установленной после конвертера, и выводит ее из строя.

Корундовые изделия являются одними из наиболее высокоогнеупорных и химически стойких материалов, обладающих высокими прочностными и диэлектрическими свойствами, а также рядом специфических характеристик — значительным сопротивлением ползучести и одновременно высоким сопротивлением восстановлению при повышенных температурах. Однако термостойкость корундовых материалов невысока. Это объясняется значительным ТКЛР и, как следствие, высокими температурными деформациями, вызывающими напряжения в материале при его нагревании и охлаждении.

Цель настоящих исследований — разработка технологии армированного корундового бетона с высокими термомеханическими свойствами, предназначенного для конструктивных элементов крупных промышленных тепловых агрегатов, работающих в окислительной и восстановительной газовых средах с температурой эксплуатации до 1700 °С. Одним из известных и наиболее эффективных способов повышения термостойкости изделий является метод армирования огнеупорных материалов волокнистыми и пластинчатыми включениями. Такие включения являются «полезными» дефектами, которые затормаживают и даже останавливают распространение трещин (затупляя их вершины), а с другой стороны, если они обладают повышенной прочностью по сравнению с матричным материалом, сохраняют прочность композиционного материала, предотвращая катастрофическое разрушение конструкции.



В. Н. Соков

E-mail: sersok_07@mail.ru

Известны работы по армированию жаростойких материалов металлическими волокнами [1, 2] и другими материалами: нитевидными монокристаллами муллита [3–5], карбида кремния [6], игольчатыми монокристаллами муллита [7], пластинчатыми кристаллами оксида хрома [8], а также волокнами, усами или проволокой из железа, стали, вольфрама, никеля, молибдена, титана и других металлов. В последние десятилетия большое внимание уделяется созданию композиционных материалов, обладающих свойствами, которые невозможно получить на традиционных материалах. Применение композиционных материалов позволяет резко повысить прочность, жесткость, сопротивление ударным нагрузкам многих конструкций, дает возможность регулировать в широких пределах тепло- и электропроводность, магнитные, ядерные и другие свойства материала.

Как основу конструкционных материалов с большой удельной прочностью можно использовать нитевидные кристаллы и волокна некоторых оксидов, нитридов, карбидов и других материалов, обладающих высокими прочностью и жесткостью, малой плотностью и повышенной тугоплавкостью. Эти материалы создаются с расчетом получения оптимального сочетания структурных и термических характеристик, получения высокой прочности при малой плотности или получения материалов, стойких к повышенным температурам, тепловому удару и окислению [7]. Волокна, используемые в качестве арматуры, должны обладать высокой температурой плавления, малой плотностью, повышенной прочностью во всем интервале рабочих температур, технологичностью, минимальной растворимостью в матрице, высокой химической стойкостью, отсутствием фазовых превращений в зоне рабочих температур, а также токсичности при изготовлении и службе. Нитевидные кристаллы (усы) имеют диаметр от долей миллиметра до нескольких микрон и длину от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Они пока не нашли широкого применения в качестве армирующих элементов для конструкционных материалов. Высокопрочная проволока из стали, вольфрама, молибдена и других металлов имеет большую плотность и меньший уровень прочности, чем усы, однако ввиду того, что она технологична, выпускается промышленностью в больших количествах и имеет сравнительно невысокую стоимость, ее широко используют в качестве арматуры, особенно для композиционных материалов на металлической основе.

Поликристаллические неорганические волокна, как и металлическая проволока, могут быть получены в больших количествах. Их не-

достаток — высокая чувствительность к механическим повреждениям, однако малая плотность, повышенная прочность и химическая стойкость углеродных, борных, стеклянных, карбидкремниевых, кварцевых и других волокон позволяют широко использовать их для армирования пластмасс и металлов.

Роль матрицы в армированных композициях заключается в придании изделию необходимой формы и создании монолитного материала. Объединяя в одно целое многочисленные волокна, матрица должна позволять композиции воспринимать внешние нагрузки различного рода: растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг и др. Матрица в то же время сама должна принимать участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу усилий на волокна. За счет матрицы осуществляются передача усилий от разрушенных или дискретных (коротких) волокон соседним волокнам и поглощение концентрации напряжений вблизи различного рода дефектов. Матрице отводится также роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления. Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном оси армирующих элементов. Если растягивающая нагрузка направлена вдоль оси волокон, расположенных параллельно друг другу, для получения эффекта упрочнения предельное удлинение матрицы как минимум должно быть равно относительному удлинению волокон, чтобы обеспечить монолитность системы. Если нагрузка действует перпендикулярно оси волокон, то это требование оказывается недостаточным. В этом случае нагрузка передается на волокна только через матрицу, и чем больше концентрация волокон и отношение модулей упругости материалов волокна и матрицы, тем больше должна быть предельная деформация матрицы. С. С. Бреннер [9] рассмотрел факторы, определяющие прочность композиции с дискретными волокнами, и отметил, что прочность определяется тем, сколь надежно напряжение может передаваться от одного волокна к другому.

Необходимо учитывать также эффективную прочность, т. е. то обстоятельство, что не все короткие волокна имеют одинаковую прочность. Таким образом, прочность пучка волокон должна быть меньше их средней прочности, так как прочные волокна несут по мере разрушения малопрочных волокон все возрастающую нагрузку.

Наконец, прочность композиции зависит от расположения волокон: отклонения от единой ориентации снижают прочность. Высокие напря-

жения возникают также у концов волокон, если в матрице не наблюдается пластической деформации, причем в этом случае важную роль играет, разумеется, объемная доля волокон. «Упрочение волокнами, — сообщает А. Н. Коттрелл [10] в разделе «Прочность материалов», — имеет так много преимуществ — высокая прочность, температурная устойчивость и дешевизна, легкость и химическая пассивность материалов волокон, что, по-видимому, в будущем составит основу для получения прочных инженерных материалов. Главные проблемы технологические».

Существуют два основных способа получения армированных композиционных материалов: 1 — волокна, усы или проволоку получают отдельно, а затем их вводят в матрицу; 2 — волокна или усы создают непосредственно в матрице, например направленной кристаллизацией эвтектических сплавов, используя контролируемое охлаждение или эвтектический распад. Способы производства волокнистого компонента композиционного материала подразделяются на механические и физико-химические. Механическими способами из всех технически важных металлов и сплавов готовят тонкую тянутую проволоку и металлическую стружку (шерсть). Перед использованием шерсть и проволоку режут на специальном приспособлении на куски определенной длины. Волокна, полученные таким образом, подвергают обезжириванию в трихлорэтилене, перексиде натрия и другими способами.

Другой разновидностью механических способов является получение волокна из расплава. В этом случае расплавленная масса выдавливается через отверстия заданного диаметра (50–90 мкм) либо подается на быстро вращающийся диск, на котором под действием центробежной силы формируются волокна диаметром 4–75 мкм. Отработан также метод получения волокон из расплавов эжекцией струи металла, увлекаемой мощным потоком газа. Регулируя скорости подачи газа и металла, получают длинные или короткие волокна. Существует разработанный более 50 лет назад непрерывный способ получения тонкой и сверхтонкой проволоки (диаметром 50 мкм и менее) фонтанированием расплава, разновидностью которого является вытяжка волокон из капли жидкого металла, находящегося в стеклянной трубке-капилляре, подвергаемой вытяжке в длинные нити. Стеклянную оболочку с нити затем удаляют травлением.

Особого внимания заслуживает производство нитей диаметром менее 1 мм продавливанием смеси порошка исходного материала

со связующим через тонкие отверстия. Нити подвергают соответствующей обработке в зависимости от вида связующего для удаления посторонних веществ. Таким способом готовят нити вольфрама, молибдена, циркония, бора, кремния, титана, а также оксидов, карбидов и других металлоподобных соединений.

Физико-химические способы применяются преимущественно для получения совершенных нитевидных кристаллов высокой прочности. Среди этой группы способов основным является метод получения усов восстановлением различного рода соединений металлов. В качестве исходных материалов используют галогениды, сульфиды, оксиды, восстанавливаемые газообразным или твердым восстановителем. Тонкие нитевидные кристаллы растут при определенных условиях восстановления (температура, парциальное давление восстанавливаемого соединения, свойства восстановителя и т. д.), причем большинство кристаллов при оптимальных условиях процесса получаются гладкими и прямыми, их диаметр 1–20 мкм.

Нитевидные кристаллы могут быть получены выращиванием из пересыщенной газовой фазы. Так как в этом случае усы растут за счет роста притока атомов из газовой фазы, то с повышением температуры скорость роста и диаметр усов увеличиваются. Процесс проводят в предварительно вакуумированном сосуде, по длине которого создают перепад температур, зависящий от материала получаемых усов. Испарением в вакууме с последующей конденсацией паров получают усы цинка, серебра, платины, бериллия, кремния и других металлов. Усы железа, серебра меди и некоторых других металлов можно получить электролитическим осаждением.

Существует несколько методов выращивания усов в твердой фазе. Например, установлено, что на поверхности листов многих металлов, таких как железо, медь, серебро, платина, магний, вольфрам, латунь и др., при нагреве образуются волокнистые кристаллы диаметром и длиной 1–2 мкм. Наиболее интересен метод ускоренного выращивания усов под давлением. Стальную пластину толщиной 0,3 мм покрывают электролитическим слоем олова толщиной 5 мкм и зажимают между двумя жесткими стальными пластинами. Края полученного образца шлифуют и полируют. Под действием давления, приложенного к стальным пластинам, на полированных краях слоя олова происходит ускоренный рост усов, достигающий длины 5 мм при 215 °С. После удаления усов с поверхности их рост начинается снова на прежних зонах, что указывает на на-

личие фиксированных источников роста усов. Диаметр получаемых усов 0,05–5,00 мкм.

Тонкие металлические волокна можно также получать химическим травлением проволоки до нужных сечений. Например, травлением медной проволоки в азотной кислоте были получены волокна диаметром менее 1 мкм. Для получения тонких вольфрамовых волокон успешно применяется метод электролитического травления 15–20 %-ным раствором едкого натра в поле переменного тока [11].

Хотя в литературе имеется много сообщений о разнообразных органических, металлических и керамических нитевидных кристаллах, армирующих монокристалльных волокон, их пока выпускается сравнительно мало. Нитевидные кристаллы металлов уступают неметаллическим волокнам по прочности или жесткости (более низкий модуль упругости) и имеют к тому же большую плотность, что делает их удельную прочность и удельный модуль очень низкими по сравнению с соответствующими показателями керамических нитевидных кристаллов. Более того, металлические монокристалльные волокна, например железа или меди, разупрочняются под действием влаги или при переработке, а также дислокациями, которые легко проникают в металл с поверхности. Поэтому монокристалльные волокна металлов не вполне пригодны в качестве арматуры. С другой стороны, керамические нитевидные кристаллы более стойки к воздействию влаги и

истиранию. К тому же у них лучше высокотемпературные механические свойства. Поэтому в качестве арматуры для металлических матриц им отдается предпочтение перед нитевидными кристаллами металлов.

Рассмотренные способы получения материалов со структурой, обеспечивающей высокую термостойкость, показывают высокую эффективность применения армирования. Применение в качестве армирующего компонента неметаллических материалов обеспечивает помимо высокой термостойкости повышенную химическую стойкость. Недостаток армирующих волокон из высокоогнеупорных оксидов — невозможность их получения дешевыми механическими способами. В этой связи особого внимания заслуживает способ получения корундового волокна, характеризующийся высокой технологичностью, низкими себестоимостью, энерго- и трудоемкостью [12]. Сущность способа заключается в получении механическим способом дискретных волокон и их последующем синтезе по заданному режиму до полного перехода волокон в теле бетона в корунд. Вследствие сравнительной дешевизны способа и недефицитности исходного материала его можно считать вполне приемлемым для разработки армированных термостойких материалов, предназначенных для службы в крупных промышленных агрегатах.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Takahashi, T.** Rev. 31st Gen. Meet. Techn. Sess. Tokyo, 1977 / **T. Takahashi, J. Nishimoto.** — Tokyo, 1977. — P. 155–158.
2. **Wooldridge, I. F.** // Iron and Steel Eng. — 1978. — Vol. 55, № 8. — P. 81, 82.
3. **Карпинос, Д. М.** Армирование корундовой керамики нитевидными кристаллами муллита / **Д. М. Карпинос, Е. П. Мухашук, В. М. Грошева, В. И. Калинин** // Огнеупоры. — 1979. — № 12. — С. 34–36.
4. **Карпинос, Д. М.** Влияние нитевидных монокристаллов муллита на термостойкость изделий их окиси алюминия / **Д. М. Карпинос, В. М. Грошева, Ю. Л. Пилиновский, Е. П. Мухашук** // Огнеупоры. — 1973. — № 2. — С. 56, 57.
5. **Гуменюк, Е. Л.** Материалы и изделия, получаемые методом порошковой металлургии / **Е. Л. Гуменюк, Л. М. Волкогон, В. Н. Морозова.** — Киев, 1975. — С. 141–146.
6. **А. с. 381645 СССР.** Огнеупорный материал / **Д. М. Карпинос, В. М. Грошева, Е. П. Мухашук** [и др.] ; опубл. 1973, Бюл. № 22.
7. **Кэмбелл, У.** Монокристалльные волокна и армированные ими материалы ; пер. с англ. / **У. Кэмбелл, Р. Вагнер, А. Млавски** [и др.]. — М. : Мир, 1973. — 464 с.
8. **Тоцкая, Г. А.** Разработка технологии изготовления и исследование свойств композиционных материалов на основе окиси хрома : автореф. ... канд. техн. наук, 1975. — 27 с.
9. **Brenner S. S.** // J. Metals. — 1962. — № 14. — P. 809.
10. **Комтрелл, А. Н.** Механические свойства новых материалов / **А. Н. Комтрелл.** — М. : Мир, 1966. — С. 267.
11. **Либенсон, Г. А.** Производство спеченных изделий / **Г. А. Либенсон.** — М. : Металлургия, 1982. — 256 с.
12. **Соков, В. Н.** Новый вид корундовых волокон и самоомоноличивающиеся изделия на их основе: 1. Анализ способов получения корундовых волокон и перспективы их развития / **В. Н. Соков** // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 4. — С. 8–11.

Sokov, V. N. A new kind of corundum fibers and self-solidifying parts based on them. 1. Analysis of methods of production of corundum fibers and prospects of their development / **V. N. Sokov** // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 119–121. ■

Получено 12.03.14

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова, 2014 г.