

Го Чэнь^{1, 2} (✉), Цзинь Чэнь^{1, 2}, Сяоцзе Чжи^{1, 2},
С. Шринивасаканнан³, Цзиньхуэй Пэн^{1, 2}

¹ Главная лаборатория нетрадиционной металлургии Куньминского университета науки и технологии, г. Куньмин, Китай

² Факультет металлургического и энергетического инжиниринга Куньминского университета науки и технологии, г. Куньмин, Китай

³ Программа химического инжиниринга нефтяного института, г. Абу-Даби, Объединенные Арабские Эмираты

УДК 666.762.11+666.762.14].017:535.34

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ КОРУНДОМУЛЛИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Предложена новая технология изготовления корундомуллитовых огнеупоров. Кристаллические структуры сырья до и после спекания были исследованы на рентгеновском дифрактометре (XRD). Результаты анализа показали, что основными кристаллическими соединениями в спеченных образцах являются корунд и муллит. Оптимальный результат по характеристикам поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне получен у корундомуллитовых огнеупоров с размером частиц 75 мкм.

Ключевые слова: характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне, корундомуллитовые огнеупоры, метод возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе, методика обработки цифрового сигнала.

ВВЕДЕНИЕ

Корундомуллитовый материал является привлекательным для изготовления огнеупоров. По сравнению с другими материалами он обладает повышенными степенью чистоты, плотностью и прочностью, хорошей термостойкостью. Материал применяют в качестве устойчивой к воздействию высоких температур (1350–1650 °С) футеровки тепловых агрегатов, печной фурнитуры в керамической и огнеупорной промышленности, в газовых печах для нефтехимической промышленности, а также в других высокотемпературных агрегатах, которые часто подвергаются термоударам [1, 2]. Однако в ходе этих технологических процессов происходит загрязнение окружающей среды [3]. В этой связи необходимо разработать новый метод по производству корундомуллитовых огнеупоров, при котором потребляется мало энергии и происходит меньшее загрязнение окружающей среды.

В последнее время появились новые экспериментальные методы замеров характеристик поглощения различных материалов в сверхвысокочастотном диапазоне [4, 5]. Эти мето-

ды заключаются в использовании технологии сверхвысоких частот и технологии обработки цифрового сигнала с последующим анализом результатов. Особо выделяется метод измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе, который наиболее популярен при исследовании материалов в сверхвысокочастотном диапазоне. Хуан и др. (Huang et al.) [6] изобрели передовой датчик СВЧ-излучения для замеров свойств жидкой капли, который можно использовать при сверхвысокочастотной обработке материалов. Было обнаружено, что теория, основанная на СВЧ-датчике, хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Хуан и Пэн (Huang and Peng) [7] с помощью метода измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе определили содержание влаги в концентрате сульфидного минерала. Го и др. (Guo et al.) [8] использовали СВЧ-технологии для анализа характеристик поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне смесей различных углеродистых восстановительных агентов и окисленного ильменита. Результаты показали, что характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне углеродистых восстановительных агентов (активированный уголь на основе скорлупы коксовых орехов, кокс и графит) лучше, чем у окисленного ильменита, при размере частиц материала 147–175 мкм. Майк и др. (Maik et al.) [9] разработали бесконтактный метод из-



Го Чэнь

E-mail: realchenguo@yahoo.com.cn

мерения электропроводности и комплексной диэлектрической проницаемости образцов из монокристаллов и поликристаллов в прямоточном реакторе в диапазоне 20–500 °С и в атмосфере различных газов.

Для изготовления корундомуллитовых огнеупоров использовали аналитически чистые порошки Al_2O_3 , SiO_2 и MgO . Характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне корундомуллитовых огнеупоров были исследованы методом измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе. Исследовали главным образом влияние размера частиц на затухание и сдвиг частоты в корундомуллитовых огнеупорах в однорезонаторном устройстве. Кристаллическую структуру огнеупоров анализировали также с помощью XRD.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Аналитически чистые порошки Al_2O_3 , SiO_2 и MgO со степенью чистоты 99,9 % и средним размером частиц менее 74 мкм использовали в качестве сырья для изготовления корундомуллитовых огнеупоров; ПВА был добавлен для усиления сцепления частиц в ходе синтеза.

Характеристика. Спеченные образцы были исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра D / Max 2200, фирмы «Rigaku», Япония, со скоростью развертки 0,25 град/мин при 2 θ в диапазоне от 5 до 100 град (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, напряжение 35 кВ, анодный ток 20 мА). Исходные материалы смешивали в конической шаровой мельнице XNQ-67 фирмы «Wuhan», Китай. С помощью SEM исследовали также морфологические аспекты спеченных образцов. СЭМ типа XL30ESEM-TMP фирмы «Philips», Голландия, работал при 20 кВ при низком вакууме, для проведения количественного химического анализа использовали сканирующий спектрометр, работающий по методу энергетической дисперсии (EDAX, США) и присоединенный к SEM.

Оборудование и принцип измерений. Метод измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе широко применяется для измерения диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости образцов при сверхвысоких частотах [6]. Обычно система измерения состоит из сверхвысокочастотного резонатора, автоматического приемника сигнала, датчика, устройства обработки цифрового сигнала (DSP), многофункциональной карты, схемы интерфейса и компьютера. Сверхвысокочастотные сигналы подаются на сверхвысокочастотный

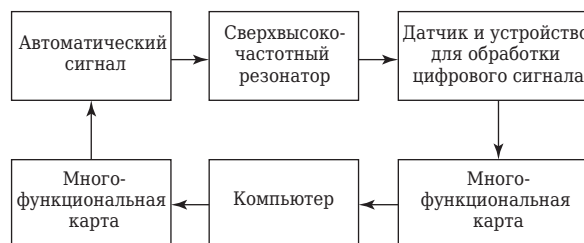


Рис. 1. Схема системы для измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе

датчик [8]. С помощью многофункциональной карты компьютер управляет сверхвысокочастотным генератором с быстрой разверткой. Выходные сигналы сверхвысокочастотного датчика улавливаются линейным детектором DSP. Затем они подаются на фильтр нижних частот, а выходные сигналы с фильтра нижних частот усиливаются и преобразовываются с помощью аналого-цифрового преобразователя. Обработка данных завершается на компьютере. Программное управление процессом осуществляли с помощью операционной системы Windows XP, программирование — с помощью Visual Basic 6.0 [5]. Схема системы для измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе показана на рис. 1.

Принцип измерений заключается в том, что сверхвысокочастотная волна сочетается с возмущением сверхвысокочастотного резонатора [10]. Согласно теории электромагнитного поля частотный сдвиг и выходное напряжение сверхвысокочастотного резонатора оцениваются следующими уравнениями:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\omega_0(\epsilon_r' - 1) \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W, \quad (1)$$

$$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} = 2\epsilon_0\epsilon_r'' \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W, \quad (2)$$

$$W = \int_V [(E_0^* \cdot D_0 + H_0^* \cdot B_0) + (E_0^* \cdot D_1 + H_0^* \cdot B_1)] dv, \quad (3)$$

где $\Delta\omega$ — сдвиг угловой частоты, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$; ω — угловая частота; ω_0 — угловая частота ненагруженного (без образца) сверхвысокочастотного резонатора; ϵ_r' — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости, которая в большинстве случаев зависит от сохраненной энергии внутри среды (это непостоянная величина, но она сильно зависит и от температуры, и от величины сверхвысоких частот); E_0^* и H_0^* — интенсивности электрического и электромагнитного полей соответственно в резонансном датчике до начала возмуще-

ний; E — интенсивность электрического поля образца в резонансном датчике; dv — объем элемента; W — сохраненная энергия; Q_0 — коэффициент Q^* ненагруженного резонатора (невозмущенные условия) и нагруженного образцами; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума (свободное пространство); ε_r'' — мнимая часть показателя комплексной диэлектрической проницаемости (зависит от рассеивания или потерь энергии внутри среды, а также от температуры и сверхвысоких частот) [31]; D_0 и B_0 — электрическое смещение и магнитная индукция до начала возмущений; D_1 и B_1 — приращение электрического смещения и магнитной индукции в образцах после начала возмущений; V_c и V_e — объемы образца и резонансного датчика соответственно.

Ход эксперимента. Предварительно взвешенные определенные количества аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 , MgO были поочередно помещены в коническую шаровую мельницу, измельчены по отдельности и просеяны до получения фракции 1,11–20,61 мкм. Затем материалы в керамической емкости были помещены в сушильную печь и нагреты до 120 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. По достижении температуры 120 °С образцы выдерживали в течение 2 ч. После сушки образцы охлаждали до комнатной температуры. Высушенные материалы с различной массовой долей составляющих помещали в муфельную печь для проведения отдельных экспериментов; температура в печи составила 1450 °С, выдержка 120 мин. Для получения данных по поглощению в сверхвысокочастотном диапазоне образцы далее помещали в сверхвысокочастотный резонатор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После спекания образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре (XRD). Результаты показаны на рис. 2. Корунд (карта JCPDS, № 82-1541) и муллит (карта JCPDS, № 15-0776) представляют собой в основном кристаллические соединения. Пики рентгеновской дифракции образцов хорошо соответствуют стандартным графикам XRD корундовой и муллитовой фаз. Корунд имеет самую сильную предпочтительную ориентацию (110) плоскости при $2\theta = 10,46$ град, дифракционные пики корунда постепенно расширяются, и их интенсивность в процессе обжига растет. Вторая сильная предпочтительная ориентация (112) плоскостей корунда наблюдается при $2\theta = 21,74$ град.

* Q — числовой параметр, дающий грубую оценку относительного качества изображения при сжатии по методу JPEG. (Примеч. переводчика).

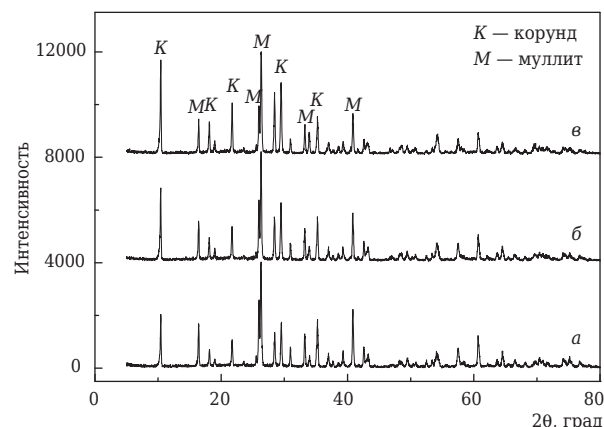


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин: а — корунд 30 %, муллит 70 %; б — корунд 40 %, муллит 60 %; в — корунд 50 %, муллит 50 %

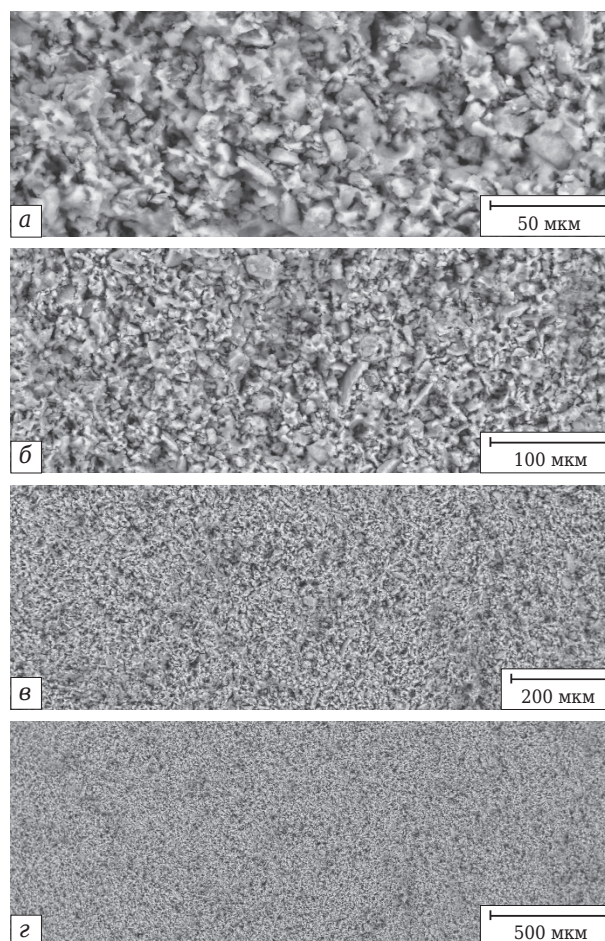


Рис. 3. Микроструктура образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин из 50 % корунда и 50 % муллита: а — $\times 1000$; б — $\times 500$; в — $\times 200$; г — $\times 200$

Спеченные образцы имеют пики при $2\theta = 26,34$ град и $2\theta = 26,00$ град, где соответственно наблюдаются самый сильный пик и второй пик муллитовой фазы. Третий сильный пик наблюдается при $2\theta = 16,44$ град. Таким образом,

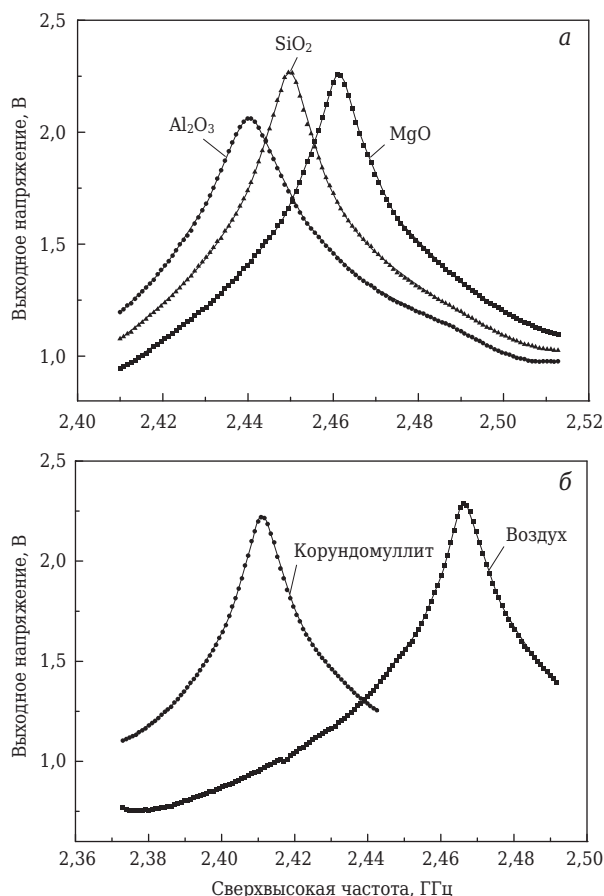


Рис. 4. СВЧ-спектры исходных материалов (а) и спеченных образцов (б)

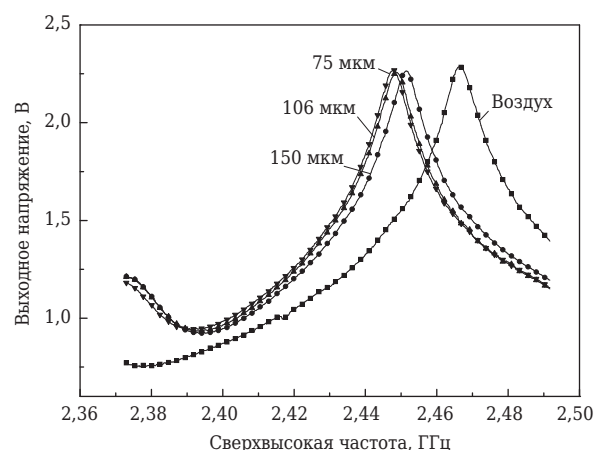


Рис. 5. Влияние различных размеров частиц на показатели поглощения муллитокорундовых огнеупоров в СВЧ-диапазоне

рентгенограммы подтвердили, что изготовление корундомуллитовых огнеупоров из аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 и MgO целесообразно.

На рис. 3 показаны фотографии, полученные на СЭМ, поверхности излома образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин. Об-

разцы состояли из 50 % корунда и 50 % муллита. Видны многочисленные игольчатые кристаллические зерна на поверхности излома. Длина нитевидных кристаллов от 1,74 до 40,00 мкм. Плотность корундомуллитовых огнеупоров возрастает по мере повышения температуры спекания. Результаты, полученные на СЭМ, указывают на то, что корундомуллитовые нитевидные кристаллы были синтезированы.

Показатели поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне исходных порошков до и после спекания были измерены по технологии измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе на основании выходного напряжения и собственной частоты резонатора сверхвысокочастотного датчика. Результаты показаны на рис. 4. Резонансная кривая пустой камеры (см. рис. 4, а) имеет самые высокие резонансные амплитуду и частоту; остальные кривые обладают более низкими показателями. Это указывает на то, что изготовленные корундомуллитовые образцы имеют хороший показатель поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне.

Можно утверждать, что диэлектрическая проницаемость исследованных материалов прямо пропорциональна сдвигу сверхвысокой частоты в сверхвысокочастотных спектрах, как это видно из уравнения (1). Мнимая часть показателя диэлектрической проницаемости исследованных материалов обратно пропорциональна амплитуде напряжения сверхвысокочастотных спектров, как это показано в уравнении (2). Были рассчитаны и проанализированы различные характеристики сверхвысокочастотных спектров, такие как амплитуда напряжения и сдвиг частоты первого гребня волны сверхвысокочастотных спектров. Получены результаты по влиянию размера частиц корундомуллитовых огнеупоров на показатели поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне (см. таблицу и рис. 5). Следует отметить, что сдвиг частоты корундомуллитовых огнеупоров постепенно возрастает примерно от 0,0108 до 0,0149 ГГц по мере уменьшения размеров частиц в корундомуллитовых огнеупорах от 150 до 75 мкм. Аналогично амплитуда напряжения корундомуллитовых огнеупоров также снижается примерно от 2,2857 до 2,2588 В по мере уменьшения размеров частиц от 150 до 106 мкм; амплитуда напряжения возрастает от 2,2588 до 2,2686 В по мере уменьшения размера частиц от 106 до 75 мкм. Из рис. 5 и таблицы можно видеть, что порядок сдвига частоты корундомуллитовых огнеупоров составляет $\Delta\omega_{75} > \Delta\omega_{106} > \Delta\omega_{150} > \Delta\omega_0$ ($\Delta\omega$ — сдвиг частоты; числа в индексах — размер частиц).

Сдвиг частоты и ослабление напряжения в корундомуллитовых огнеупорах с различным размером частиц

Размер частиц, мкм	Резонансная частота, ГГц	Сдвиг частоты, ГГц	Амплитуда напряжения, В
Воздух	$f_0 = 2,4623$	0	$V_0 = 2,2857$
150	$f_1 = 2,4515$	$\Delta f_1 = 0,0108$	$V_1 = 2,2637$
106	$f_2 = 2,4484$	$\Delta f_2 = 0,0139$	$V_2 = 2,2588$
75	$f_3 = 2,4474$	$\Delta f_3 = 0,0149$	$V_3 = 2,2686$

Следовательно, $\epsilon'_{75} > \epsilon'_{106} > \epsilon'_{150} > \epsilon'_0$. Амплитуда напряжения U корундомуллитовых огнеупоров равняется $U_0 > U_{75} > U_{150} > U_{106}$. Следовательно, $\epsilon''_{106} > \epsilon''_{150} > \epsilon''_{75} > \epsilon''_0$. Таким образом, оптимальный размер частиц корундомуллитовых огнеупоров должен быть равен 75 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование подтвердило целесообразность производства корундомуллитовых огнеупоров из аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 и MgO . Показатели поглощения в сверхвысоко-частотном диапазоне сырьевых материалов до и после спекания оценивали измерением возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе. Было обнаружено, что оптимальным условием для производства корундомуллитовых огнеупоров является спекание при 1450 °С в течение

120 мин. При этом можно получить необходимые характеристики поглощения корундомуллитовых огнеупоров с размером частиц около 75 мкм в сверхвысокочастотном диапазоне.

* * *

Авторы выражают свою благодарность за финансовую поддержку Национальному научному фонду Китая (No: 51102123, 51090385), Международной программе по научно-техническому сотрудничеству Китая (No: 2012DFA70570), Фонду докторантов Министерства образования Китая (No: 20125314120014, 20105314120002), Международной программе по сотрудничеству провинции Юньнань, Китай (No: 2011IA004) и Фонду по прикладным наукам провинции Юньнань, Китай (No: 2009ZC012M, 2012FD015).

Библиографический список

1. **Medvedovski, E.** Alumina-mullite ceramics for structural applications / E. Medvedovski // Ceramics International. — 2006. — № 32. — P. 369–375.
2. **Aksel, C.** The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials / C. Aksel // Ceramics International. — 2003. — № 29. — P. 183–188.
3. **Meng, B.** Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials / B. Meng, J. H. Peng // Ceramics International. — 2013. — № 39. P. 1525–1531.
4. **Sheen, J.** Measurements of microwave dielectric properties by an amended cavity perturbation technique / J. Sheen // Measurement. — 2009. — № 42. — P. 57–61.
5. **Huang, M.** A new equation for the description of dielectric losses under microwave irradiation / M. Huang, J. H. Peng, J. J. Yang, J. Q. Wang // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2006. — № 39. — P. 2255–2258.
6. **Huang, M.** Microwave sensor for measuring the properties of a liquid drop / M. Huang, J. J. Yang, J. Q. Wang, J. H. Peng // Measurement Science & Technology. — 2007. — № 18. — P. 1934–1938.

7. **Huang, M.** Microwave cavity perturbation technique for measuring the moisture content of sulphide minerals concentrates / M. Huang, J. H. Peng, J. J. Yang // Minerals Engineering. — 2007. — № 20. — P. 92–94.
8. **Guo, S. H.** Microwave-absorbing characteristics of mixtures of different carbonaceous reducing agents and oxidized ilmenite / S. H. Guo, W. Li, J. H. Peng [et al.] // International Journal of Mineral Processing. — 2009. — № 93. — P. 289–293.
9. **Eichelbaum, M.** The microwave cavity perturbation technique for contact-free and in situ electrical conductivity measurements in catalysis and materials science / M. Eichelbaum, R. Stosser, A. Karpov [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2012. — № 14. — P. 1302–1312.
10. **Chen, G.** Microwave absorbing properties of mechanical activated ilmenite / G. Chen, J. Chen, J. H. Peng // Metallurgia international. — 2011. — № 16. — P. 24–28. ■

Получено 10.09.13

© Го Чэнь, Цзинь Чэнь, Сяоцзе Чжи, С. Шринивасаканнан, Цзиньхуэй Пэн, 2014 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиина
(ООО «Комбинат «Магнезит»)