

С. А. Подкопаев¹, Е. Б. Корсуков¹, Ю. А. Балахонов¹,
д. т. н. И. Д. Кащеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉), С. А. Поморцев³

¹ ООО «Завод углеродных и композиционных материалов», г. Челябинск, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ОАО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

УДК 546.26-494:666.762.61-486

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСКРЕТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрены возможности применения дискретных углеродных волокон в качестве армирующего элемента в структуре углеродсодержащих огнеупоров. Приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Ключевые слова: дискретные углеродные волокна, армирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, стойкость.

Микроармирование волокнами матрицы изделий и материалов рассматривается как способ создания конструкций, способных воспринимать длительные изгибающие и растягивающие напряжения и динамические нагрузки, эффективно сопротивляться образованию трещин как при механических нагрузках, так и при термических. Мировой опыт подтверждает, что перспективным направлением в индустрии конструкционных и функциональных материалов является применение микроармирования волокном изделий различного назначения. По таким показателям, как прочность на растяжение и срез, ударная и усталостная прочность, трещиностойкость, вязкость разрушения, морозостойкость, водонепроницаемость и ряд других, армированные материалы в несколько раз превосходят традиционные, что обеспечивает их высокую эффективность при применении в качестве как конструкционных материалов, так и в функциональных [1–12].

Армирование матрицы позволяет в значительной степени воздействовать на основные недостатки неметаллических материалов — низкую прочность при растяжении и изгибе, хрупкость, а также улучшить способность воспринимать знакопеременные (инерционные) воздействия. Армирование с применением различных волокон изменяет поведение непосредственно цементного или керамического камня как составляющей структуры, что позволяет создать необходимый запас прочности, сохраняя целостность конструкции даже после появления волосяных трещин [13–15].

Кроме того, в результате совмещения микроармирующего волокна и матрицы искусственно камня образуется дополнительный комплекс свойств композита, которыми изолированные ком-

поненты не обладают. В частности, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала. Таким образом, в композитах увеличение статической прочности приводит не к снижению, а к повышению характеристик вязкости разрушения и усадочной деформации. Объемное микроармирование материалов позволяет также значительно уменьшить общую массу изделий за счет уменьшения сечения при неизменных прочностных показателях, что способствует экономии сырьевых, энергетических и трудовых ресурсов. В жидкой минеральной связке на основе неметаллических материалов присутствие волокнистого армирующего наполнителя уменьшает пластическую усадку, улучшает водоудерживающие способности за счет создания трехмерной сетки внутри смеси. Вязкость микроармированного материала меняет механизм разрушения, которое не происходит внезапно, как в обычном случае.

В технологии огнеупорных материалов имеются два направления использования волокон: армирование полипропиленовыми и/или металлическими волокнами (фиброй) огнеупорных низкоцементных бетонов и изделий из них и волокнистыми армирующими материалами (эковата, базальтовая вата, каолиновое волокно) торкрет-бетонов для рабочего слоя промежуточного ковша. Между тем экспериментально доказано, что введение армирующего волокна может как улучшить физико-химические свойства, так и повысить стойкость огнеупорных изделий, в частности углеродсодержащих [12, 16–19].

Углеродсодержащие (периклазоуглеродистые) огнеупоры за последние 15 лет широко внедрились в сталеплавильное производство, что позволило в несколько раз повысить стойкость основных тепловых агрегатов черной металлургии [20–22]. Это обусловлено комплексом уникальных свойств углеродсодержащих огнеупоров — сочетанием высоких огнеупорности и температуры начала деформации, механической прочности и химической стойкости. Но в настоящее время наблюдается стабилизация



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

роста свойств углеродсодержащих огнеупоров, обусловленная как техническими, так и экономическими причинами (качество исходного сырья, связующих композиций, проектирование структуры изделий, используемое оборудование). Одним из ведущих факторов разрушения углеродсодержащих огнеупоров в последнее время все чаще становится недостаточная термостойкость или трещиностойкость изделий, не соответствующая повышенной интенсивности металлургических процессов. Одним из традиционных способов увеличения трещино- и термостойкости огнеупорных изделий является метод армирования волокнами. В структуре огнеупора волокна являются «полезными» дефектами, которые останавливают распространение трещин, а с другой стороны — повышают прочность композиционного материала, предотвращая катастрофическое разрушение футеровки.

Для армирования используют самые разнообразные виды волокон, основные свойства которых приведены табл. 1. Из всего указанного многообразия наиболее перспективным армирующим материалом для периклазоуглеродистых и других углеродистых огнеупоров видятся углеродные волокна (CNF) [23] ввиду их высоких механических свойств и полной совместимости с материалами огнеупора.

Углеродные волокна обычно выпускаются в виде непрерывных волокон и без предварительной резки, измельчения или помола не могут быть введены в огнеупорную массу. Углеродные волокна, получаемые после вышеперечисленных операций, можно условно отнести к одному классу — классу «дискретных углеродных волокон» (рис. 1). Дискретные углеродные волокна «наследуют» большинство ценных свойств исходных прекурсоров и могут использоваться в качестве армирующих компонентов различных композитов. Отечественным производителем широкого спектра дискретных углеродных волокон является ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО ЗУКМ, г. Челябинск). На рис. 2 показаны основные типы дискретных углеродных волокон, выпускаемых ООО ЗУКМ. Это рубленые (резаные) углерод-

ные волокна, измельченные или молотые, различающиеся способом получения.

Так, рубленые или резаные волокна изготавливают соответственно на станках рубки (СРВ) и резки волокна (СКР). Непрерывные углеродные волокна пропускаются через эти станки, выдавая на выходе отрезки волокна преимущественно одного заданного размера. На станке СРВ, например, заданный размер обеспечивается шагом расстановки лезвий режущего барабана и может изменяться от 1,5 до 50 мм и более. При этом шаг установки лезвий режущего барабана отражается в названии рубленого волокна (РУВ-2, РУВ-4 и т. д.).

Измельченные углеродные волокна получают на измельчителе ИПС, представляющем собой дробилку, снабженную на выходе перфорированной решеткой. При достижении требуемой степени измельчения волокно имеет возможность проходить через ячейки решетки и поступать в накопитель продукции. Получаемое таким способом измельченное углеродное волокно отличается широким фракционным составом, включая пылевидные фракции. Размер ячейки перфорированной решетки и количество пропусков продукта через измельчитель отражается в названии. Например, обозначение «измельченное углеродное волокно марки ИП 6/1» означает, что продукт был получен путем однократного пропуска углеродного волокна через измельчитель ИПС с ячейками решетки диаметром 6 мм. Повторный пропуск продукта через измельчитель позволяет скорректировать фракционный состав.



Рис. 1. Дискретные углеродные волокна

Таблица 1. Свойства различных видов волокон для изготовления фибры

Волокно	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовое	0,90	400–700	3500–8000	10–25
Полиэтиленовое	0,95	600–720	1400–4200	10–12
Нейлоновое	1,10	770–840	4200–4500	16–20
Акриловое	1,10	210–420	2100–2150	25–45
Полиэфирное	1,40	730–780	8400–8600	11–13
Хлопковое	1,50	420–700	4900–5100	3–10
Асбестовое	2,60	910–3100	68000–70000	0,6–0,7
Стеклоное	2,60	1800–3850	7000–8000	1,5–3,5
Стальное	7,80	600–3150	190000–210000	3–4
Углеродное	2,00	2000–3500	200000–250000	1,0–1,6
Карбоновое	1,63	1200–4000	280000–380000	2,0–2,2
Полиамидное	0,90	720–750	1900–2000	24–25
Вискозное сверхпрочное	1,20	660–700	5600–5800	14–16
Базальтовое	2,60–2,70	1600–3200	7000–11000	1,4–3,6

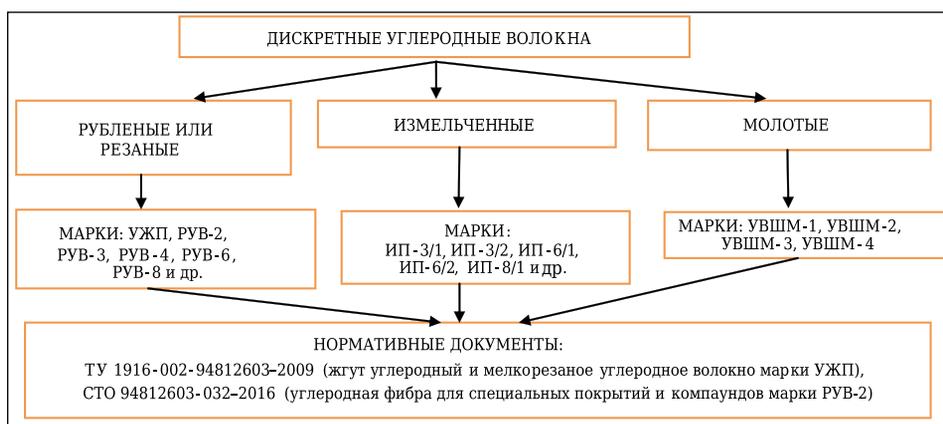


Рис. 2. Основные марки дискретных углеродных волокон, выпускаемых ООО ЗУКМ

Молотые углеродные волокна (УВШМ) получают в шаровой мельнице сухого помола из предварительно измельченных углеродных волокон. Размер получаемых молотых волокон не превышает 350 мкм. Степень помола углеродного волокна определяется требованиями заказчика и зависит от длительности проведения процесса. Длительность помола углеродного волокна отражается в названии. Обозначение «молотое углеродное волокно марки УВШМ-4» следует понимать, как углеродное волокно, подвергнутое помолу в шаровой мельнице в течение 4 ч.

В качестве исходного материала для получения дискретных углеродных волокон в ООО ЗУКМ используется углеродный жгут, полученный на основе ПАН-прекурсора с конечной температурой обработки в интервале от 1500 до 3000 °С. Конечная температура обработки определяет комплекс механических и электрофизических свойств углеродного волокна. В зависимости от требований заказчика для изготовления дискретных углеродных волокон подбирается конкретный тип углеродного волокна (высокопрочные, среднепрочные, высокомодульные), обеспечивающий выполнение этих требований. Например, в ТУ 1916-002-94812603-2009 на мелкокорезаное углеродное волокно марки УЖП, используемое в качестве наполнителей бумаг специального назначения, предъявляются требования как к дисперсному углеродному волокну, так и к волокну, являющемуся прекурсором (табл. 2). Волокно было разработано специально для замены волокна Углен-9 совместно с ОАО ВНИИБ, Санкт-Петербург. Для армирования огнеупорных материалов разработано дисперсное углеродное волокно, свойства которого приведены ниже:

Тип волокна.....	Углеродное
Диаметр волокна, мкм.....	6–9
Предел прочности при растяжении одиночного волокна, МПа, не менее.....	2500
Модуль упругости при растяжении одиночного волокна, ГПа, не менее.....	180
Плотность волокна, г/см ³	1,68–1,80
Удлинение при разрыве одиночного волокна, %, не менее.....	0,8
Влажность, %, не более.....	1

Определяющие требования к показателям качества, предъявляемые к дискретным углеродным волокнам, прорабатываются с каждым конкретным потребителем. При необходимости на волокно могут быть разработаны технические условия или стандарт организации.

Дискретные углеродные волокна не обладают запахом, негорючи, взрывобезопасны, инертны в обычных условиях ко всем веществам. При работе с сухим волокном выделяется пыль углеродных волокон, поэтому следует применять средства индивидуальной защиты (перчатки, очки, комбинезон). Пыль углеродных волокнистых материалов в присутствии других веществ не образует токсичных соединений в воздушной среде и сточных водах. Предельная температура эксплуатации незащищенных дискретных волокон в воздушной среде 400–450 °С, в инертной среде 2500 °С.

Испытания опытных партий углеродсодержащих огнеупоров, армированных углеродным волокном, показали, что их введение позволяет снизить количество используемого крупночешуйчатого графита от 7 до 4 % при сохранении показателей химической стойкости, окисляемости и мощности безуглероженного слоя на уровне серийных изделий. Анализ термического расширения выше 1000 °С серийных и армированных изделий показывает меньшие величины ТКЛР и изменение характера поведения армированных изделий. На контрольном образце до температуры 1174 °С происходит равномерный рост, а от 1174 до 1400 °С наблюдаются усадочные процессы. На образцах с добавкой углеродистого волокна выше 1200 °С рост замедляется, но усадка не наблюдается.

Введение дисперсных углеродистых волокон в лабораторные образцы увеличивает их пределы

Таблица 2. Свойства мелкокорезаного углеродного волокна марки УЖП (ТУ 1916-002-94812603-2009)

Показатели	Исходный жгут	Дискретное волокно
Масса жгута погонной длины 1 м, г	0,75±0,05	–
Длина волокна, мм	–	10±5
Плотность (объемная масса), г/см ³ , не менее	1,71	–
Фактическая влажность, %, не более	–	20
Диспергируемость в водной среде	–	Полная
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	–	0,0055–0,0125
Электрическое сопротивление участка жгута длиной 1 м, Ом	20–40	–

прочности при растяжении на 13 %, при изгибе на 20 %, при сжатии на 13 % относительно серийных образцов ковшевых изделий. Износ опытных изделий в зоне стен сталеразливочного ковша ниже серийных на 0,2 мм за плавку, что позволяет прогнозировать увеличение ресурса стойкости сталеразливочных ковшей с применением углеродного волокна на 5–7 плавов

Библиографический список

1. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, Ф. Н. Варенков. — М. : Интернет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
2. **Курганова, Ю. А.** Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов / Ю. А. Курганова, Т. А. Чернышева, Л. И. Кобелева, С. В. Курганов // *Металлы*. — 2011. — № 4. — С. 71.
3. **Каблов, Е. Н.** Металломатричные композиционные материалы на основе Al-SiC / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Д. В. Гращенков [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 5. — С. 373–380.
4. **Rittner, M. N.** Expanding World Markets for MMCs / M. N. Rittner // *Journal of Materials*. — 2001. — P. 43.
5. **Рабинович, Ф. Н.** Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов : монография / Ф. Н. Рабинович. — М. : АСВ, 2004. — 560 с.
6. **Guan, X.** Carbon fiber reinforced cement and its stress sensor / X. Guan, J. Ou, B. Han // *International Conference on Advances in Concrete and Structures*. — 2003. — Vol. 1. — P. 582–589.
7. **Mingchao, W.** Effect of fiber type on mechanical properties of shot carbon fiber reinforced B₄C composites / W. Mingchao, Z. Zuoguang, S. Zhijie, L. Min // *Ceramics International*. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1461–1466.
8. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева, С. С. Солнцев // *Российский химический журнал*. — 2010. — Т. LIV, № 1. — С. 20–24.
9. **Roether, J. A.** Dispersion-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites / J. A. Roether, A. R. Voccaccini // *Handbook of ceramic composites*. — Boston : Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 485–511.
10. **Saruhan, B.** Oxide-based fibre-reinforced ceramic-matrix composites. Principles and Materials / B. Saruhan. — Boston : Kluwer Academic Publication, 2003. — 199 p.
11. **Щеголева, Н. Е.** Композиционные материалы, армированные волокнистыми наполнителями / Н. Е. Щеголева, Д. В. Гращенков, М. Л. Ваганова, С. С. Солнцев // *Перспективные материалы*. — 2014. — № 8. — С. 22–30.
12. **Кащеев, И. Д.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 12. — С. 18–21.
13. **Kashcheev I. D.** Periclase-Carbon Refractory Reinforcement with Carbon Fibers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 641–643.
14. **Чернышов, Е. М.** Анализ энергетических характеристик разрушения строительных композиционных ма-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ свойств различных волокон для армирования неметаллических материалов. Показано преимущество углеродных волокон для армирования структуры углеродсодержащих огнеупоров. Приведены общие сведения о технологии получения и свойствах углеродных волокон ООО ЗУКМ и их использовании в огнеупорах для футеровки сталеразливочных ковшей и других тепловых агрегатов.

териалов с многоуровневым дисперсным армированием. Современные проблемы строительного материаловедения. Материалы пятых чтений РААСН / Е. М. Чернышов, Е. И. Дьяченко, Д. Н. Коротких. — Воронеж : Воронеж. гос. арх.-стройт. акад., 1999. — С. 534–539.

14. **Газизов, Р. Я.** Расчет эффективной трещиностойкости для упругопластической слоистой среды / Р. Я. Газизов, С. Л. Калюлин, Р. Н. Сулейманов, М. А. Ташкинов // *Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника*. — 2014. — № 37. — С. 154–171.

15. **Баженов, С. Л.** Полимерные композиционные материалы / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян // *Прочность и технология*. — Долгопрудный : Интеллект, 2010. — 352 с.

16. **Соловьева, Т. А.** Анализ роли армирующих отходов углеволокна в формировании структуры цементно-волоконистой композиции / Т. А. Соловьева, Т. К. Акчурин, О. Ю. Пушкарская // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Сер. Строительство и архитектура*. — 2014. — Вып. 37 (56). — С. 93–100.

17. **Капустин, В. В.** Исследование процесса спекания композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками / В. В. Капустин, А. А. Сергеева, П. П. Файков, Е. В. Жариков // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2015. — Т. XXIX, № 7. — С. 32–34.

18. **Chisato Fukuhara.** Properties of MgO-C Driks with Added Carbon Nano Fibers / Chisato Fukuhara, Masato Tanaka, Jyouki Yoshitomi [et al.] // *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*. — 2010. — № 2. — P. 129–138.

19. **Кащеев, И. Д.** Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2009. — № 10. — С. 20–23.

20. **Вислогужева, Э. А.** Повышение стойкости футеровок металлургических агрегатов — существенный вклад в стабильную и эффективную работу конвертерного цеха / Э. А. Вислогужева, О. В. Долматов, В. М. Кулик [и др.] // *Сталь*. — 2013. — № 9. — С. 45–49.

21. **Аксельрод, Л. М.** Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011–2020 гг. / Л. М. Аксельрод // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 6. — С. 10–28.

22. **Aneziris, C. G.** Magnesia carbon bricks — a high duty refractory material / C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht // *Intereram Refractories Manual*. — 2003. — № 2. — P. 22–27.

23. **Демчук, В. А.** Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным волокном / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калинин // *Естественные и технические науки*. — 2014. — № 2. — С. 24–27. ■

Получено 07.09.16

© С. А. Подкопаев, Е. Б. Корсуков, Ю. А. Балахонов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, 2016 г.