

УДК 631.331

*Сайков И.В., Капустин Р.Д., Первухин Л.Б., Мойзис С.Е.***ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МУЛЛИТОВЫХ СТРУКТУР В ПОКРЫТИИ НА ФУТЕРОВКЕ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ**

Новые защитно-упрочняющие оксидно-керамические покрытия широко применяются для повышения срока службы футеровки металлургических печей, ковшей, котельных установок и других агрегатов, которые работают в экстремальных условиях при одновременном воздействии термических нагрузок, высоких температур, эрозионных и агрессивных сред, что приводит их быстрому выходу из строя. перспективно использовать.

Такие покрытия обладают высокой огнеупорностью до 2000°C, высокой механической прочностью, износостойкостью, а также кислотно-щелочной стойкостью в среде агрессивных продуктов горения и отходящих дымовых газов. Покрытия существенно улучшают поверхностные характеристики огнеупорного материала – основы: уменьшают ее пористость в 1,5 – 2,0 раза (в зависимости от начальной кажущейся плотности материала). Изменение всего комплекса свойств огнеупоров за счет нанесения ОКП приводит к значительному увеличению срока эксплуатации футеровок тепловых агрегатов. Они значительно повышают ресурс работы футеровочных материалов в условиях высоких статических и динамических термонагрузок, в том числе и циклического типа.

New protective reinforcing oxide-ceramic coverings are widely applied to increase of service life fettling of metallurgical furnaces, ladles, boiler installations and other units, which work in extreme conditions at simultaneous influence of thermal loadings, high temperatures, erosive and aggressive environments, that results to their fast output from costing. Is perspective to use.

Such coverings have high fire resistance up to 2000 degrees centigrade, high mechanical durability, wearlessness, and also acid-alkaline stability in environment of aggressive products of burning and departing smoke fumes. The coverings essentially improve the superficial characteristics of a fire-resistant material - basis: reduce her porosity in 1,5 - 2,0 times (depending on initial apparent density of a material). The change of all complex of properties of refractories at the expense of drawing oxide-ceramic coverings results in substantial growth of term of operation of thermal units. They considerably raise a resource of work refractory-lined of materials in conditions high static and dynamic thermal stress, including cyclic type.

На протяжении всей истории человечества появление новых материалов и создание на их основе разнообразных изделий и конструкций всегда создавало определенный прорыв в той или иной области науки и техники и, как правило, составляло целую эру в технологической области.

Научная база, созданная трудами советских ученых Академии наук в период 1970-1980 гг., позволило открыть новое явление в области физики горения конденсированных систем. Точнее можно сказать, что эра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (далее по тексту СВС-процессы) началась с момента открытия проф. А.Г. Мержановым совместно с группой сотрудников нового класса процессов гетерогенного горения в конденсированной фазе, идущих за счет физико-химического взаимодействия на границе фаз и,

что особенно важно, без участия газообразного кислорода.

Среди разнообразных систем, способных к СВС, значительный интерес представляют системы с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные стадии - восстановление элементов из оксидов и вслед за ней взаимодействие элементов между собой и с добавками.

Типичными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси $\text{SiO}_2 + \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ и др.

С практической точки зрения с целью получения разнообразных продуктов строительного назначения (футеровочные материалы, огнеупоры, легкие ячеистые бетоны, тепло- и огнезащитные материалы) особое предпочтение получают смесевые СВС системы, содержащие в своем составе диоксид кремния (SiO_2), поскольку этот материал составляет ос-

нову большинства природных материалов и отходов стройиндустрии.

Практический интерес представляют новые защитно-упрочняющие оксидно-керамические покрытия (ОКП), разработанные ЗАО НПКФ "МАВР". Они широко применяются для повышения срока службы футеровки металлургических печей, ковшей, котельных установок и других агрегатов, которые работают в экстремальных условиях при одновременном воздействии термических нагрузок, высоких температур, эрозионных и агрессивных сред, что приводит их быстрому выходу из строя, перспективно использовать. Эти покрытия наносятся на рабочие поверхности изделий (кирпичную кладку или бетон) тонким (1-5 мм) слоем. Затем путём нагрева футеровки до температуры инициирования синтеза 850-900°C проводится реакция термохимического синтеза муллитовых структур, которая идёт при температуре порядка 1500°C. В результате реакции термохимического синтеза (реакции горения) должны образовываться муллитовые структуры, в общем виде соответствующие формуле $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, где $m = 65-70\%$, $n = 30-35\%$. Муллитовые структуры получают экзотермическим синтезом в волне СВЧ исходных смесей, содержащих диоксид кремния, порошок алюминия и небольших добавок, а в качестве связующего компонента используют водные растворы жидкого стекла. Причем синтез проходит при соотношениях $a = \text{SiO}/\text{Al}$ от 1,5 до 9,0.

Такие покрытия обладают высокой огнеупорностью до 2000°C, высокой механической

прочностью, износостойкостью, а также кислотно-щелочной стойкостью в среде агрессивных продуктов горения и отходящих дымовых газов. Покрытия существенно улучшают поверхностные характеристики огнеупорного материала основы: уменьшают ее пористость в 1,52,0 раза (в зависимости от начальной кажущейся плотности материала). Изменение всего комплекса свойств огнеупоров за счет нанесения ОКП приводит к значительному увеличению срока эксплуатации футеровок тепловых агрегатов. Они значительно повышают ресурс работы футеровочных материалов в условиях высоких статических и динамических термонагрузок, в том числе и циклического типа.

В настоящем докладе изложены результаты исследования особенностей термохимического синтеза муллитовых структур в тонком покрытии при различных условиях нагрева покрытия.

На первом этапе были проведены исследования изменения структуры покрытия М1 в результате синтеза при нагреве в печи в интервале температур 900 – 1600°C. Если до инициирования процесса основными химическими составляющими покрытия по результатам рентгеноструктурного анализа были Al и SiO₂, то после нагрева до температур от 900°C до 1200°C структура состояла из Al₂O₃, SiO₂ и Si. Во время нагрева покрытия в интервале температур 1300 - 1600°C полученные при более низких температурах соединения и элементы взаимодействовали и образовывались муллитоподобная структура силлиманит Al₂SiO₅.

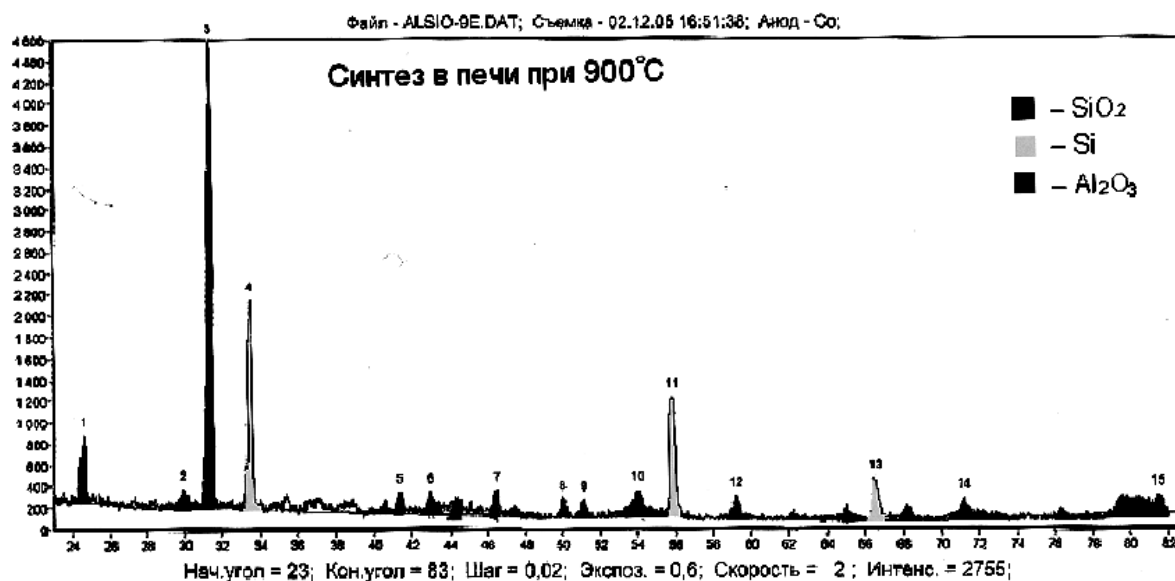


Рис.1. Соединения, полученные после синтеза в печи при 900°C

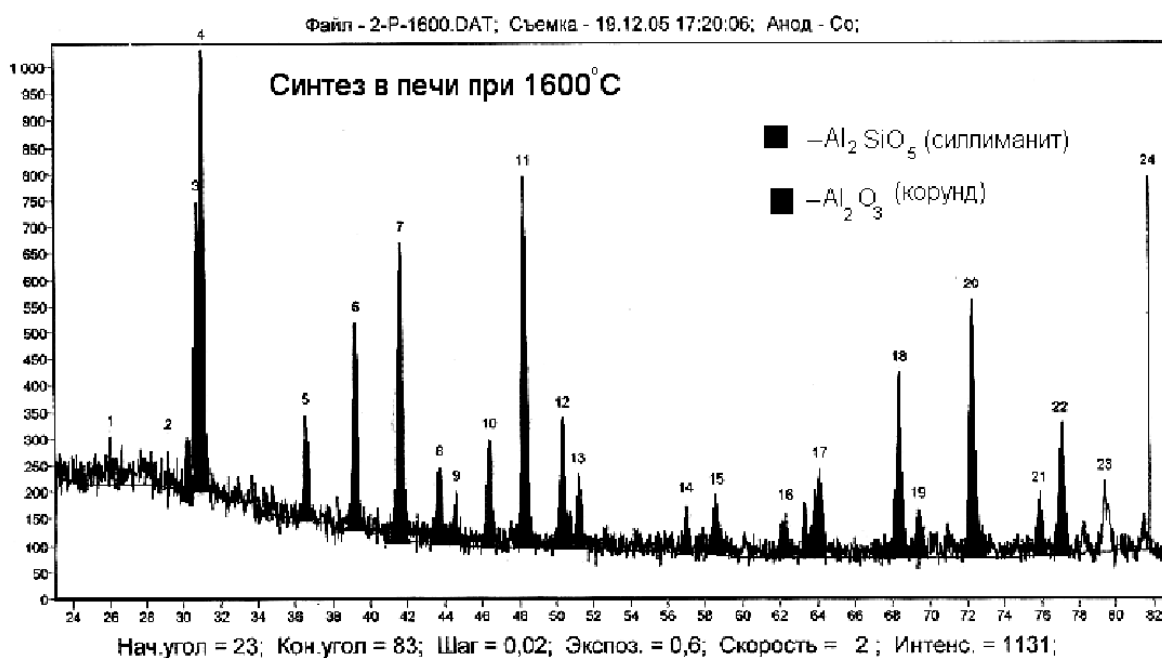


Рис.2. Соединения, полученные после синтеза в печи при 1600°C

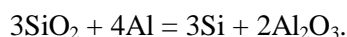
Таблица. Результаты рентгеноструктурного анализа

№ образца	Способ нагрева	T, °C	Состав покрытия после обжига
1	Печь (выдержка 2 часа)	900	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si}$
3	Печь (выдержка 2 часа)	1100	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si}$
4	Печь (выдержка 2 часа)	1300	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$ (силлиманит)
6	Печь (выдержка 2 часа)	1500	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$ (силлиманит)
7	Печь (выдержка 3 месяца)	1600	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$ (силлиманит)
8	Нагрев термохимическим составом без теплоизоляции	2000	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si}$
9	Нагрев термохимическим составом с теплоизоляцией	2000	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{SiAl}_2\text{O}_4$ (шпинель) + $\text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$ (силлиманит)

Эти результаты подтверждаются также анализом микроструктуры покрытия при помощи электронного микроскопа после нагрева. После нагрева до 1600°C по результатам анализа микроструктуры видна беспористая монолитная муллитовая структура; после нагрева до 900°C – зерна неправильной формы, валуны, а также зернистые агрегаты корунда. Фотографии микроструктуры представлены на слайде.

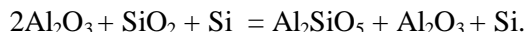
Таким образом, на основании полученных результатов стало понятно, что при температурах 850-900°C полный синтез структур не происходит по причине малой толщины покрытия (1–2 мм), а следовательно, недостаточного ко-

личества тепла, выделяющегося при реакции горения. Проходит только первая – восстановительная стадия:



После проведения серии экспериментов по нагреву в интервале температур 900 – 1600°C был сделан вывод, что для обеспечения полного синтеза муллитовых структур при реакции горения исходного состава покрытия нужно нагреть покрытие до температуры 1300 – 1600°C и поддерживать её до полного прохождения второй стадии – высокотемпературного

синтеза с выделением тепла (экзотермическая стадия):



Прогрев теплового агрегата до таких температур требует очень больших энергозатрат, кроме того, далеко не всегда технически возможен по причине большой вероятности повреждения металлических составляющих его конструкции и разрушения материала футеровки.

Второй этап экспериментов предусматривал исследование процесса нагрева покрытия путём сжигания на его поверхности термохимических составов с обеспечением температуры нагрева в интервале 1500 – 1700°С. В качестве модели принят шамотный кирпич марки ША с покрытием марки М1 толщиной 2 мм. Для фиксации термического цикла нагрева в покрытие вмонтировали термопары с обеспечением записи графика нагрева.

В результате исследований выяснено, что тепловыделения реакции горения в покрытии на основе смеси М1 не достаточно для поддержания волны термохимического синтеза вследствие значительного теплоотвода в подложку и окружающую среду. Для снижения потерь тепла на поверхности термохимического состава монтировалась теплоизоляция из жаростойкого ячеистого бетона марки ЖСБ-350 и ЖСБ-1000. Проведение синтеза под теплоизоляцией позволило нагреть покрытие до заданной температуры и обеспечивать эту температуру до полного прохождения процесса синтеза. В результате появляются муллитоподобные структуры, обладающие огнеупорностью до 1800 °С, а также механическими свойствами и коррозионной стойкостью лучшими чем у покрытия, полученного в печи при температурах от 900 °С до 1300 °С.

Выводы

1. Установлено, что из-за малой толщины покрытия (1-2 мм) на футеровке тепла, выделяющегося при реакции горения, недостаточно

для поддержания заданного режима термохимического синтеза и обеспечения синтеза муллитоподобных структур при нагреве футеровки до 850-900 °С и даже до 1200°С.

2. Для обеспечения полного синтеза муллита при реакции горения исходного состава покрытия необходимо его нагреть до температуры реакции синтеза (1300 – 1600°С) и поддерживать эту температуру до её окончания.

3. Нагрев футеровки тепловых агрегатов в целом до температуры синтеза или близкой к ней требует больших энергозатрат и в большинстве случаев технически невозможен, кроме того материал футеровки не выдержит этих температур.

4. Локальный нагрев с регулируемым теплоотводом от химического источника тепла позволяет довести температуру покрытия до заданной и поддерживать эту температуру в течение времени, достаточного для синтеза муллита в реакции горения и обеспечить охлаждение покрытия с определённой скоростью.

5. На основании проведенных исследований установлено, что сжигание на поверхности покрытия термохимического состава позволяет нагреть покрытие до 1500-1700°С и запустить реакцию синтеза муллита при условии обеспечения минимального теплоотвода в окружающую среду. Разработана теплоизоляция из жаростойкого ячеистого бетона марки ЖСБ-350 и ЖСБ-1000 и технология ее монтажа на месте работ. Выявлены технологические факторы, влияющие на качество покрытия (наличие трещин, отслоений).

Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия.

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия.*

²*ЗАО НПКФ «МаВР», Жуковский, Россия.*

Подписано в печать 21.12.06.