

УДК 666.6

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МУЛЛИТОВЫХ СТРУКТУР И КОРУНДА В ОГНЕУПОРНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

© Канд. техн. наук Р.Д. Капустин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Исследуются огнеупорные оксидно-керамические покрытия (ОКП) на основе алюмосиликатных СВС-материалов (АС-материалов). Проведены аналитические расчеты термодинамических параметров синтеза в исследуемых АС-материалах. Экспериментально определены зависимости образования огнеупорных муллитовых структур и корунда в покрытии от температур нагрева. С целью расширения области применения защитных оксидно-керамических покрытий и снижения энергозатрат при их промышленном применении определена возможность проведения реакции синтеза в тонком покрытии на основе АС-материалов поверхностным нагревом термохимическими составами.

**Ключевые слова:** алюмосиликатный СВС-материал (АС-материал), огнеупорное покрытие, синтез, корунд, муллит.

Refractory oxide ceramic coating (OCC), based on Al—SiO<sub>2</sub> SHS-materials (AS-materials) was explored. Thermodynamic parameters of synthesis in the studied AS-materials were calculated by analytical methods. Depending on the formation of refractory mullite and corundum structures in the coating on the heating temperature determined experimentally. In this work, also was explored the possibility of deposition of the refractory aluminosilicate coatings suggested in onto the surface of chamotte brick in conditions of heating with thermochemical tape as an alternative to calcining in furnace.

**Keywords:** Al—SiO<sub>2</sub> thermite, aluminosilicate refractory coating, corundum, mullite.



Капустин Р.Д.

### Введение

В настоящее время как в России, так и за рубежом разработан ряд новых неформованных алюмосиликатных огнеупорных материалов (АС-материалов) и покрытий с применением перспективной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), однако их практическое применение ограничено в связи с недостаточным исследованием процессов, которые проходят в материалах при СВ-синтезе. Это не позволяет с достаточной точностью спрогнозировать физико-механические и эксплуатационные свойства изделий и покрытий на основе этих материалов после проведения синтеза.

Кроме того, в настоящее время нет возможности применять подобные материалы в тех тепловых агрегатах, где невозможно достичь необходимых для иницирования процесса синтеза температур (трубы, реакторы и др.), что значительно сужает возможную область их применения.

Была поставлена следующая цель работы: на основании экспериментальных исследований изучить процесс синтеза в АС-материалах и усовершенствовать технологию получения покрытий из них для защиты тепловых агрегатов от воздействия высоких температур.

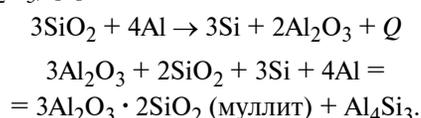
Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести теоретический расчет параметров процесса синтеза алюмосиликатных СВС-составов с определением конечных продуктов синтеза.
2. Экспериментально исследовать закономерности изменения состава и структуры защитного оксидно-керамического покрытия на основе АС-материала в зависимости от температуры нагрева для иницирования синтеза.
3. На основании выявленных закономерностей разработать методы и новые технологии улучшения физических и механических свойств и повышения огнеупорности алюмосиликатных СВС-материалов и покрытий на их основе.

## Экспериментальные исследования

В проведенных исследованиях использовался алюмосиликатный СВС-материал марки М-1 производства ЗАО НПКФ «МаВР» на основе сухой смеси содержащей 4 мольные Al и 3 мольных доли SiO<sub>2</sub>.

При достижении температур от 800 °С до 900 °С в указанных материалах в две стадии проходят реакции синтеза с образованием муллитовых структур (формула в общем виде  $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ ) и корунда (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1]



В рамках исследований были проведены расчеты адиабатической температуры синтеза [2].

Расчет адиабатических температур реакций горения соединений, представленных выше, проводился в предположении адиабатичности процесса (отсутствия теплопотерь из зоны реакции) для случая полного превращения реагентов. Основным условием для определения  $T_{ad}$  являлось равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре  $T_0$  и конечных продуктов при температуре  $T_{ad}$ . Оно означает, что все выделившееся при реакции тепло идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения. Поскольку обе стадии процесса СВ-синтеза в АС-огнеупорах представляют из себя реакции образования двух продуктов, то их термодинамическое соотношение можно представить в виде уравнения (1).

$$\begin{aligned} & [H(T_{ad}) - H(T_0)]_{П1} + \\ & + [H(T_{ad}) - H(T_0)]_{П2} = Q. \end{aligned} \quad (1)$$

Для определения конечного состава продуктов синтеза в реальных условиях эксплуатации покрытий на основе АС-мате-

риалов были необходимы экспериментальные исследования с последующей диагностикой получаемых продуктов.

Для их проведения было изготовлено 8 серий образцов, представляющих собой композицию из шамота марки ША с покрытием на основе сухой смеси М-1. Сухая смесь (шихта) затворяется жидким натриевым стеклом, после чего полученный жидко-вязкий шликер наносится на поверхность шамотного огнеупора слоем толщиной 1–1,5 мм.

Методика эксперимента предусматривала проведение обжига образцов по тепловым режимам нагрева, представленным на рис. 1, в лабораторной камерной электропечи. Максимальная температура обжига по партиям изменялась от 900 °С для первой партии до 1600 °С для заключительной партии с шагом 100 °С.

С целью разработки технологии, позволяющей расширить применение АС-материалов в виде огнеупорных покрытий, были проведены эксперименты на композиции ША + ОКП М-1. Поверхностный нагрев осуществлялся термохимической лентой марки ЛТХ-100, представляющей собой гибкий пиротехнический элемент на основе железо-алюминиевого термита марки ТИ-5М.

Основные характеристики ленты термохимической ЛТХ-100:

Скорость горения — 0,13 м/мин

Температура горения — не менее 2000 °С

Теплотворная способность — 3 МДж/кг.

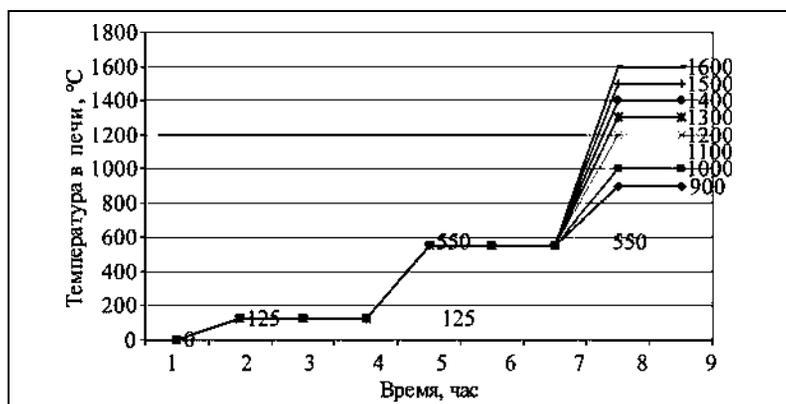
Методика эксперимента предусматривала зачеканку в образец термодпары таким образом, чтобы измерить температуру, создаваемую на расстоянии 2 мм от рабочей поверхности образца. При этом теплоизоляция из огнеупорного ячеистого материала обеспечивала поддержание нужной температуры в течение необходимого промежутка времени.

## Обсуждение результатов

По результатам расчета адиабатическая температура горения исследуемого АС-материала составляет порядка 1730 °С [3, 4].

Рентгеноструктурный анализ экспериментальных образцов, проведенный после обжига на дифрактометре ДРОН-3М, показал, что после нагрева до 900 °С структура состояла из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и Si, что связано с неадиабатичностью процесса синтеза в тонких покрытиях в силу наличия значительного теплоотвода в окружающую среду и шамотный материал основы. Кроме того,

Рис. 1. Температурные режимы нагрева образцов



с этим, только во время обжига образцов в интервале температур от 1300 °С до 1600 °С полученные в покрытии при 900 °С элементы взаимодействовали и образовывалась муллитовая структура силлиманит с химической формулой  $Al_2SiO_5$ .

Это подтверждается исследованиями микроструктуры покрытия при помощи сканирующего (растрового) электронного микроскопа LEO 14XX(VP). На фотографии микроструктуры покрытия, представленной на рис. 2, хорошо виден корунд в виде шарообразных валунов.

При этом на рис. 3 видно, что при обжиге образца в печи в течение часа при температуре 1300 °С силлиманит только начинает частично образовываться в покрытии, тогда как при обжиге до температуры 1500 °С его содержание достигает максимального значения, 70 % от массы всего материала покрытия.

На фотографии микроструктуры образца (рис. 4), нагретого до 1600 °С, хорошо видна беспорядочная монолитная муллитоподобная структура (силлиманит). На фотографии образца, обожженного при 1300 °С (рис. 3), видны зерна неправильной формы и валуны корунда, отдельные мелкие игольчатые кристаллы силлиманита, а также силлиманит в виде монолитной муллитовой структуры.

Результаты исследований микроструктуры и рентгеноструктурного анализа подтверждаются также простым визуальным осмотром и образцов (рис. 5).

Хорошо видно, что покрытие на образцах, обожженных при температурах до 1200 °С включительно, имеет серо-черный цвет. Покрытие на образцах, обожженных при температурах выше 1300 °С, имеет белый цвет, который свидетельствует о наличии муллитовых структур.

Таким образом, было установлено, что для обеспечения синтеза муллитовых структур в покрытии из АС-материала, необходимо обеспечить нагрев до температуры выше 1300 °С.

Однако нагрев всего теплового агрегата до таких температур требует больших энергозатрат и не всегда технически возможен. Одним из вариантов решения этой проблемы является использование локальных источников тепла, обеспечивающих нагрев до заданной температуры только покрытия, в частности термохимическую ленту марки ЛТХ-100, которая обеспечивает при горении температуру 2000 °С.

Рентгеноструктурный анализ образцов после обжига показал, что поверхностный нагрев лентой ЛТХ-100 с использованием

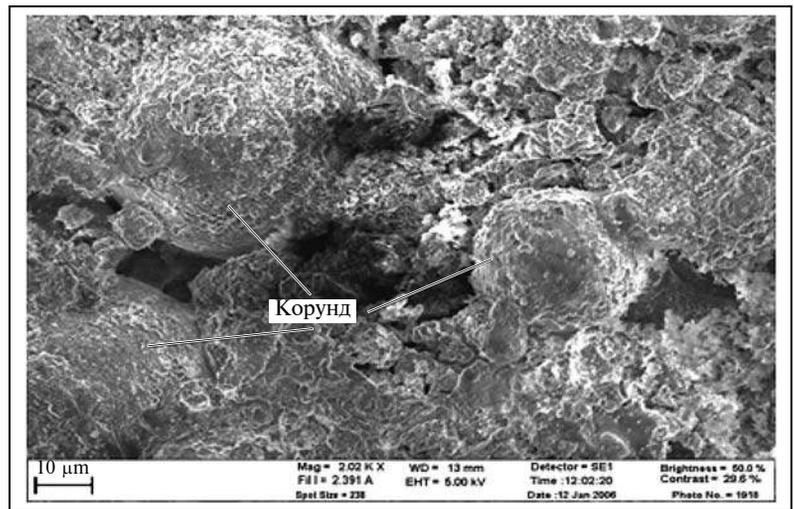


Рис. 2. Микроструктура покрытия после нагрева до 900 °С



Рис. 3. Микроструктура покрытия М-1 после нагрева до 1300 °С

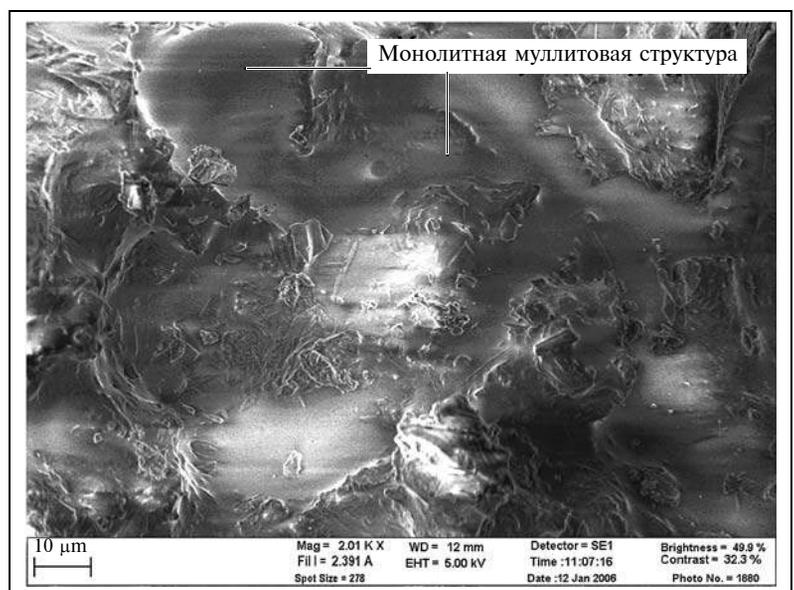
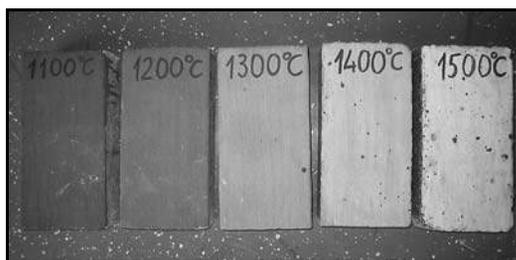


Рис. 4. Микроструктура покрытия М-1 после нагрева до 1600 °С

**Рис. 5.**  
Образцы ША + ОКП М-1  
после обжига в печи

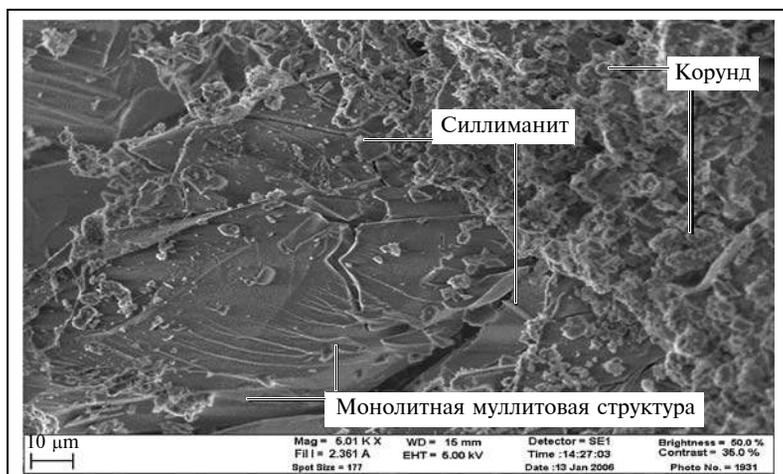


теплоизоляции обеспечивает получение смеси муллитоподобной структуры — силлиманита и корунда, которые обладают огнеупорностью до 1800 °С, силлиманит характеризуется повышенными механическими и абразивными свойствами и высокой стойкостью к коррозии в агрессивных средах.

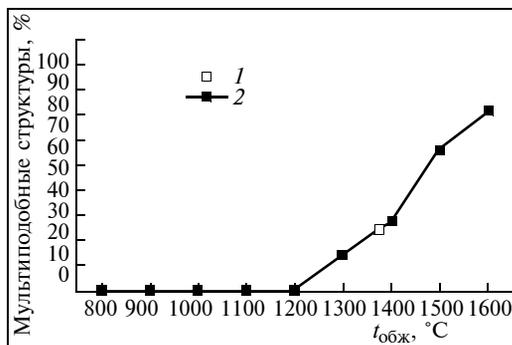
Исследования микроструктуры покрытия после проведения реакции синтеза выявили дощатые и листоватые формы кристаллических выделений шпинели, местами встречаются отдельные мелкие игольчатые кристаллы силлиманита, зерна неправильной формы корунда (рис. 6), а также силлиманит в виде монолитной муллитовой структуры.

Полученное ОКП в значительной степени совпадает по структуре с покрытиями, синтезированными в электропечи при нагреве до температур выше 1300 °С (рис. 7).

**Рис. 6.**  
Фотография микро-  
структуры покрытия  
после синтеза поверх-  
ностным нагревом тер-  
мохимической лентой  
ЛТХ-100



**Рис. 7.**  
Зависимость содержа-  
ния муллитовых струк-  
тур в покрытии от тем-  
пературы нагрева:  
1 — по результатам на-  
грева термохимической  
лентой ЛТХ-100;  
2 — по результатам  
нагрева в печи



## Выводы

Теоретические расчеты, проводимые при условии адиабатичности процесса синтеза, в том числе с помощью компьютерной программы ISMAN-THERMO, недостаточны для оценки реальных структурных превращений в процессе синтеза в тонких покрытиях на основе АС-материалов. Для разработки технологий применения и режимов эксплуатации огнеупорных изделий на основе АС-материалов необходимо проведение экспериментальных исследований с определением состава получаемых соединений.

Экспериментальными исследованиями показано, что поверхностный нагрев покрытия из материала марки М-1 до температуры 2000 °С при условии обеспечения минимального теплоотвода в окружающую среду в процессе синтеза за счет применения теплоизоляции из ячеистого бетона марки ВБФ-650 обеспечивает прохождение синтеза муллитовых структур и корунда.

На основании проведенных исследований разработана новая технология защиты алюмосиликатных футеровок машиностроительных, металлургических и других тепловых агрегатов огнеупорным оксидно-керамическим покрытием марки М-1 с применением поверхностного нагрева термохимической лентой, которая позволяет синтезировать в покрытии муллитовые структуры и корунд, что позволяет повышать эксплуатационные характеристики футеровок и значительно расширяет область применения ОКП М-1.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00866 А.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Владимиров В.С., Галаган А.П., Илюхин М.А., Карпухин И.А., Мойзис С.Е., Мойзис Е.С.* / «Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства» / Научно-технический и производственный журнал «Новые огнеупоры». — № 1. — 2002. — С. 87—88.
2. «Процессы горения в химической технологии и металлургии» / под. ред. Мержанова А.Г. — Черноголовка, 1975. — 290 с.
3. *Первухин Л.Б.* Синтез муллитового покрытия при локальном нагреве [текст] / В.С. Владимиров, С.Е. Мойзис, Л.Б. Первухин, Р.Д. Капустин, И.В. Сайков // Научно-технический и производственный журнал «Новые огнеупоры» 2007. — № 1. — С. 45—47.
4. *Капустин Р.Д.* Синтез огнеупорного керамического муллитового покрытия при локальном нагреве [текст] / Р.Д. Капустин, Л.Б. Первухин, С.Е. Мойзис, В.С. Владимиров // Физика и химия стекла. — Том 34. — 2008. — № 4. — С. 622—630.