

УДК 666.7

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

© Канд. техн. наук *К.Б. Подболотов*<sup>1</sup>, канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук *Р.Ю. Попов*<sup>1</sup>, *А.Т. Волочко*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

В статье приведены результаты исследования защитных покрытий для футеровки тепловых агрегатов с использованием каолинового сырья Республики Беларусь. Показана перспективность применения разработанных керамических покрытий для увеличения срока службы теплотехнических установок и агрегатов.

**Ключевые слова:** СВС, покрытие, огнеупоры, печь, термические установки.

In the article the results of research of protective coatings for lining of heat units with the use of kaolin raw materials of the Republic of Belarus. Perspectivity of application of the developed ceramic coatings to increase service life of thermal installations and units.

**Keywords:** SHS, coating, refractory, furnace, thermal installations.



**Подболотов К.Б.**

старший научный  
сотрудник



**Дятлова Е.М.**

доцент



**Попов Р.Ю.**

научный сотрудник

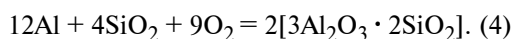
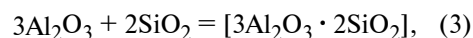
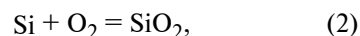
### Введение

Основной проблемой при создании и эксплуатации футеровочных материалов является коррозия огнеупора, соприкасающегося с жидкими металлами и сплавами. Получение качественных огнеупорных покрытий позволит разрабатывать тепловые агрегаты, отличающиеся минимальным энергопотреблением, а также повышенным ресурсом работы. Кроме того, использование эффективных защитных огнеупорных покрытий позволит применять более доступные и дешевые огнеупорные материалы. Как известно, производство огнеупоров отличает высокая энергоемкость, большая длительность, многооперационность и трудоемкость процессов. Указанные недостатки могут быть минимизированы при использовании технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при получении огнеупорных изделий и защитных покрытий [1].

Особый интерес для практического использования применительно к наиболее распространенным в промышленности алюмосиликатным огнеупорам представляют покрытия, полученные на основе системы Al—SiO<sub>2</sub> с различными модифицирующими добавками по СВС-технологии [2—5]. Нанесенные на поверхность огнеупоров покрытия расширяют область температурного применения огнеупорной основы, приводят к значительному снижению физико-химической коррозии и механической эрозии поверхности, повышают температурный ресурс огне-

упоров в условиях статических и динамических (в том числе циклических) воздействий агрессивных сред и высокотемпературных газовых и пылевых потоков [6—7].

С практической точки зрения с целью получения разнообразных продуктов технического назначения особое предпочтение получают смесевые СВС-системы, содержащие в своем составе диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>), поскольку этот материал составляет основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии. В зависимости от назначения и условий работы огнеупорных материалов, а также возможности проведения синтеза в режиме СВС необходимо обоснованно выбирать состав исходных компонентов [4—7]. При горении смеси, содержащей диоксид кремния и алюминий, в зависимости от массового соотношения исходных реагентов, их дисперсности, а также условий проведения горения, возможно протекание процессов по схемам [6, 8—9]:



Покрытия образуются на поверхности шамотных огнеупоров в процессе инициирования реакции СВС в обычном режиме эксплуатации тепловых агрегатов при 700—850 °С. Толщина огнеупорного покрытия может быть различной от 0,5 до 4 мм в зависимости от производственной необходимости.

## Методология исследований

Для получения покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в качестве основных исходных компонентов в данной работе использовались техногенное сырье — алюминиевая пудра и природное — кварцевый песок и каолин месторождения «Ситница» Республики Беларусь.

Алюминиевая пудра (ГОСТ 5494) имеет серебристо-серый цвет и визуально не содержит инородные примеси. Получается в результате размола в шаровой мельнице первичного алюминия. Форма частиц алюминия в пудре напоминает пластинки, покрытые тонкой жировой и оксидной пленкой. Насыпная плотность около 150–300 кг/м<sup>3</sup>, содержание активного алюминия — 85–93 %.

Кварц молотый пылевидный является продуктом измельчения сухого обогащенного кварцевого песка до прохождения через сито 0063 не менее 75 % продукта помола.

Каолин «Ситница» представляет собой глинистую породу с крупными включениями обломков полевошпатово-кварцевого состава, чешуйками биотита, зернами кварца и полевого шпата. Также обнаружены ильменит, пирит, магнетит, силлиманит, андалузит, гранат, лейкоксен. Глинистая часть состоит из крипточешуйчатого каолинита, в качестве примеси присутствуют гидрослюда.

Для осуществления активации процесса экзотермического синтеза использовались добавки кремнефтористого натрия и криолита, при этом их количество не превышало 5 %, также при проведении исследований использовались добавки борной кислоты, оксида титана и сульфата кальция.

Сырьевая смесь готовилась сухим способом путем смешения определенного количества исходных компонентов, предварительно отвешенного на электронных весах.

Для приготовления покрывающей массы в шихту при постоянном перемешивании добавляли раствор натриевого жидкого стекла. Связующее добавляют в количестве, необходимом для получения пастообразной массы, которую наносили кистью на рабочую поверхность шамотного изделия слоем, толщина которого составляет 1–2 мм. Необходимая для этого консистенция регулируется количеством связующего. Изделие с покрытием сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем производился нагрев со скоростью 5–10 °С/мин до 800–900 °С для осуществления процесса СВС.

## Результаты и обсуждение

По результатам исследования покрытий установлено, что оптимальное содер-

жание каолина составляет не более 30 %, при дальнейшем увеличении содержания каолина происходит увеличение усадочных явлений при сушке и обжиге покрытий, которые приводят к появлению трещин.

Однако, как показали проведенные исследования, в тонком слое смеси затрудняется протекание процессов экзотермического синтеза и инициирование горения не происходит из-за наличия значительных тепловых потерь.

Термический анализ смеси в исследуемой системе показал, что в условиях объемного нагревания смеси при температуре 550 °С происходит окисление алюминия и поэтому дальнейшее реакционное взаимодействие с кремнеземом затрудняется. Кроме того, на кривой ДТА (рис. 1) присутствует эндотермический эффект при температуре 660 °С без потери массы, связанный, по-видимому, с плавлением неокислившегося алюминия, который при дальнейшем нагревании прорывает оксидную пленку и вступает в реакцию с кремнеземом и кислородом воздуха, о чем свидетельствует размытый экзотермический эффект с максимумом при 900 °С и увеличение массы.

Повышение интенсивности взаимодействия в системе возможно путем проведения механической либо химической активации системы. Несмотря на то, что механическая активация позволяет усилить интенсивность реакционного взаимодействия, она сопряжена со значительными энергетическими затратами на ее проведение. Кроме того, следует отметить, что повышение удельной поверхности неизбежно приведет к развитию усадочных явлений и опасности появления трещин на поверхности покрытия. В связи с этим, более предпочтительным является проведение химической активации путем введения в систему добавок различных реакционноспособных соединений, которые в условиях синтеза взаимодействуют с основными компонентами смеси, повышая тепловой эффект реакции, либо способствуют минимизации кинетических затруднений.

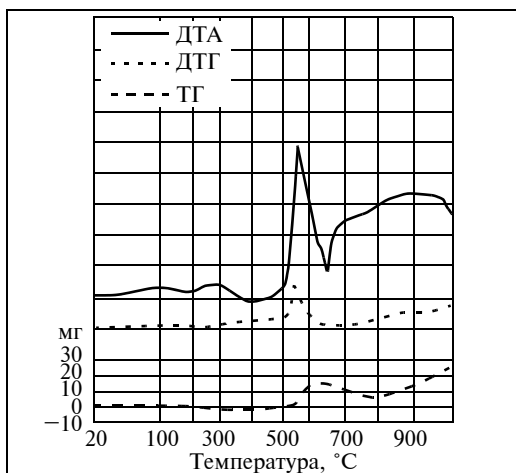
Исследования в данном направлении показали, что наиболее эффективны добавки фторсодержащих компонентов — кремнефтористого натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) и фторида алюминия ( $\text{AlF}_3$ ). Можно предположить, что кремнефтористый натрий, криолит и фторид алюминия за счет образования при разложении и переходе в газообразное состояние при высоких температурах соответственно фторидов кремния ( $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ) и алюми-

**Характеристика СВС-покрытий**

Показатели свойств	Значения показателя
Пористость, %	Не более 20
Адгезионная прочность, МПа	1,0—3,5
Термостойкость, циклов (1000 °С — вода)	15—20
ТКЛР, $\cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ (20—600 °С)	4—8 (по согласованию с материалом огнеупора)
Прочность материала покрытия, МПа	50—100
Огнеупорность, °С	1400—1800

ния ( $\text{AlF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ) способствуют появлению газотранспортного механизма переноса

**Рис. 1.**  
Дериватограмма исходной смеси



**Рис. 2.**  
Соляная ванна для термической обработки металлов с нанесенным покрытием.  
ОАО «Минский моторный завод»



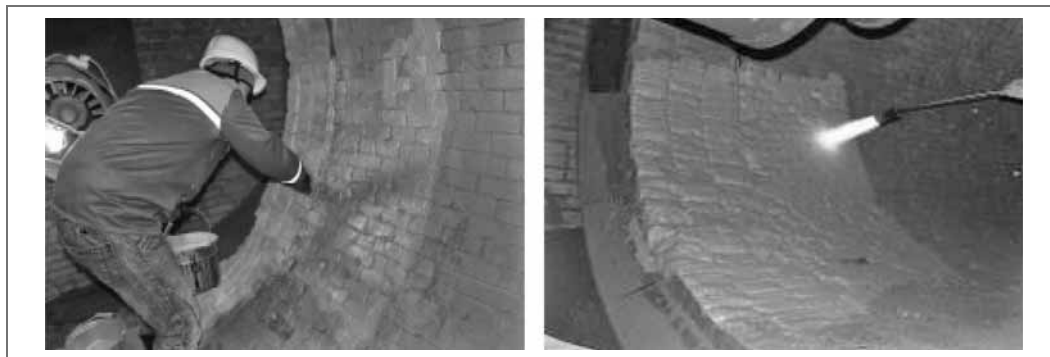
**Рис. 3.**  
Вращающаяся печь для обжига керамзита, опытное нанесение покрытия.  
ОАО «Завод керамзитового гравия г. Новолукомль»



вещества и образованию промежуточных комплексов, что снижает энергию активации процесса экзотермического синтеза. Кроме того, за счет растворения оксидной пленки на поверхности алюминия становится возможным перевод его в активное состояние. Добавки вводятся в смеси для изготовления покрытий в количестве, не превышающем 3%, что практически не сказывается на их экологичности. Также с целью модификации фазового состава покрытия для образования износостойких карбидных фаз могут использоваться углеродсодержащие компоненты.

Полученные на основе разработанных составов покрытия, в зависимости от применяемых компонентов смеси и добавок, могут состоять из муллита, оксида алюминия, карбидов, алюминатов и силикатов кальция, магния и др. в различных сочетаниях.

Покрытия, полученные из разработанных смесей, характеризуются хорошей адгезией к шамотной основе, отсутствием трещин после сушки и обжига. Значения термической стойкости покрытий ограничиваются практически только термостойкостью шамотного огнеупора-основы, разрушение происходит из-за развития магистральных трещин, возникающих первоначально на поверхности образца, на которой отсутствует покрытие. Сочетание подобранных исходных компонентов и добавок дает возмож-



**Рис. 4.**  
Блоки для футеровки  
обжиговых вагонеток,  
опытное нанесение  
покрытия.  
ОАО "Керамика"  
г. Витебск.

ность получать композиционные покрытия с различными физико-химическими характеристиками (см. таблицу).

В результате выполненных исследований разработаны технологические параметры получения и предложены составы покрытий на основе системы  $Al-SiO_2$  и различных добавок для защиты конструктивных элементов теплотехнических установок. Результаты работы предложены предприятиям ОАО «Керамика» (г. Витебск) и ОАО «Завод керамзитового гравия г. Новолукомль», ОАО «Минский моторный завод» для промышленной апробации. На данных предприятиях проведено нанесение покрытий на различных теплотехнических агрегатах (рис. 2–4).

По результатам испытаний на Минском моторном заводе покрытия позволили повысить сроки службы футеровки соляных ванн в 1,5–2 раза. На ОАО «Керамика» (г. Витебск) покрытия для защиты блоков футеровки вагонеток показали свою эффективность в условиях механических нагрузок и термоциклирования. Разрушение блоков с покрытием после трех месяцев эксплуатации, по сравнению с контрольными без покрытия, не обнаружено.

## Заключение

В результате проведенных исследований разработаны составы и технологические режимы получения защитных и упрочняющих СВС-покрытий, на основе местного и недефицитного сырья. Изучены их физико-химические и термо-механические характеристики. Показана эффективность их использования на примере различных промышленных теплотехнических установок. Защитные СВС-покрытия для различного вида огнеупорных, теплозащитных и теплоизоляционных материалов могут широко использоваться в печах обжига строительных материалов, тепловых котлах ТЭЦ, металлургических печей, плавильных ваннах и тиглях, реакторах в химической и нефтехимической промышленности, пе-

чах утилизации отходов различной природы и других отраслях промышленности для защиты поверхности огнеупоров от разрушения при термических ударах, химическом и механическом воздействии.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. SHS coatings / *Yu. M. Grigor'ev et al.* // Int. J. of SHS. — 1992. — Vol. 1, № 4. — P. 600–639.
2. Разработка и создание новых видов огнеупорных и теплоизоляционных материалов и покрытий для высокотемпературных тепловых агрегатов / *В. С. Владимиров* и др. // Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии: материалы II междунар. науч.-практ. конф., Москва, 3–5 декабря 2002 г. / МИСиС. — М., 2002. — С. 58–60.
3. *Нерсесян М. Д.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов для защиты фурм доменных печей. — Черноголовка, 1985. — 26 с.
4. Синтез муллитового покрытия при локальном нагреве / *Л. Б. Первухин* и др. // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 45–47.
5. Изучение возможности воспламенения шихты огнеупорного мертеля «Фурнон-3» при использовании алюминий — магниевого восстановителя / *Н. В. Филимонова* и др. // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 10. — С. 16–19.
6. *Волочко А. Т., Подболотов К. Б., Жукова А. А.* Синтез керамических покрытий на основе тугоплавких фаз в системах  $MgO-SiO_2-Al$  и  $Al-SiO_2-C$  методом СВС // Современные перспективные материалы: Под ред. *В. В. Клубовича*. — Витебск: Издательство УО «ВГТУ», 2011. — Гл. 13. — С. 340–380.
7. *Волочко А. Т., Подболотов К. Б., Жукова А. А.* Получение огнеупорных защитных покрытий футеровок теплотехнических агрегатов // Вестник Академии наук Беларуси. Сер. Физико-технических наук. — № 4. — 2010. — С. 11–18.
8. Elementary process in  $SiO_2-Al$  termite reaction activated and induced by mechanochemical treatment / *G. T. Hida et al.* // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1988. — Vol. 67, № 9. — P. 1508.
9. Активированное горение системы  $SiO_2-Al-C$  и синтез композиционных порошков  $SiC/Al_2O_3$  / *Л. Г. Абовян* и др. // Физика горения и взрыва. — 2000. — № 2. — С. 51–55.