

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МУЛЛИТОВЫХ СТРУКТУР В ОГНЕУПОРНОМ ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА МАРКИ М-1

Р.Д. Капустин, Л.Б. Первухин, С.Е. Мойзис

Исследуются огнеупорные оксидно-керамические покрытия (ОКП), которые изготавливаются из алюмотермитных огнеупорных СВС-составов на основе алюмосиликатного (АС) сырья. Проведены аналитические расчёты термодинамических параметров реакций термохимического синтеза с определением состава конечных продуктов в покрытии на основе материала типа М-1 производства ЗАО НПКФ "МаВР" в зависимости от температуры иницирования реакции синтеза. Экспериментально определены зависимости образования 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 исследована возможность проведения реакции термохимического синтеза в оксидно-керамическом покрытии типа М-1 поверхностным нагревом.

The authors have been studied the fireproof oxide-ceramic covering, which are made from aluminium-thermite fireproof SVS-materials based on aluminium-silicate raw materials. Analytic calculation of thermodynamic parameters of thermochemical synthesis reactions with determination of final product's structure in covering based M-1 material depending on temperature of initialization of synthesis reaction is presented. Dependence of mullitic structure and corundum formation in covering from heating temperature is experimental determined. With purpose of widely adaptation of protective oxide-ceramic covering and energy decline authors have been studied the opportunity to carrying out of thermochemical synthesis reactions in oxide-ceramic M-1 model covering by surface heating.

В целом ряде отраслей промышленности и прежде всего в машиностроении, теплоэнергетике, черной и цветной металлургии, в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, в строительной уже давно назрела необходимость замены используемых в настоящее время стандартных композиций футеровок, мертелей, огнеупоров, тепло- и огнезащитных материалов на аналоги адекватного назначения, но с гораздо более высокими эксплуатационными характеристиками [1].

Ярким примером такой необходимости служит крайне тяжелое положение в тех отраслях промышленности, где футеровочные материалы высокотемпературных установок имеют недопустимо малый ресурс работы.

На большинстве ТЭЦ России футеровка котлов едва выдерживает один отопительный сезон, после чего требуется либо полная замена футеровки, либо ее капитальный ремонт. Схожее положение наблюдается при эксплуатации нагревательных печей термобработки металлов и металлических изделий, в печах металлургической промышленности, в печах обжига строительных материалов. В этих случаях замена или капитальный ремонт футеровки требует полной длительной остановки производства, что влечет

за собой огромные материальные потери, в том числе и упущенную выгоду за счет проста теплоагрегата.

Материалы, работающие при высоких температурах в специальных средах, необходимы для обширного круга разработок, применяемых в конструкциях новых тепловых агрегатов.

С открытием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) появились широкие возможности получения соединений, которые могут быть использованы для производства новых огнеупорных, в том числе композиционных материалов [2]. Одним из важнейших достоинств СВС-процессов является способность создавать новые эффективные огнеупорные материалы на основе систем с дешёвыми наполнителями в ходе быстрых химических превращений. В публикациях такие материалы часто называют СВС-огнеупорами [3].

Среди разнообразных систем, способных к термохимическим реакциям, 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. Типич-

ными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси SiO_2+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) предпочтение получают смесевые СВС системы, содержащие в своем составе диоксид кремния (SiO_2), поскольку этот материал составляет основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии.

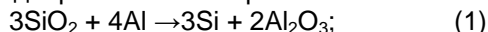
Не всегда экономически целесообразно заменять огнеупорный или теплоизоляционный материал, не удовлетворяющий современным требованиям, на более стойкий аналог. Во многих случаях возможно значительно экономичней существенно увеличить срок эксплуатации футеровок тепловых агрегатов методом нанесения защитных покрытий [4]. В связи с этим особый интерес для практического использования в настоящее время представляют новые защитно-упрочняющие оксидно-керамические покрытия (ОКП).

ОКП предназначены для нанесения их на поверхность алюмосиликатных и теплоизоляционных материалов (кирпичную кладку или бетон), и в настоящее время уже широко используются в футеровках металлургических печей, ковшей, котельных установок, печей по производству строительных материалов и т.д. Они наносятся на рабочие поверхности изделий тонким (от 1 до 2 мм толщиной) слоем, во всем объеме которого в процессе предварительного обжига в специальных печах нагрева, либо в режиме обычного рабочего обогрева теплового агрегата (печи, котлы, дымоходы и т. д.) при достижении температур, необходимых для инициирования синтеза образуются оксидно-керамические структуры, состоящие из муллитовых структур (формула в общем виде $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$), оксидов алюминия, циркония, хрома, карбидов кремния, боридов алюминия и др. Такие покрытия обладают высокой и высшей 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

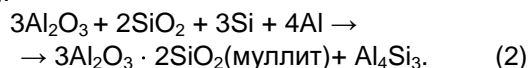
приводит к значительному увеличению срока эксплуатации футеровок тепловых агрегатов. Они значительно повышают ресурс работы футеровочных материалов в условиях высоких статических и динамических термонагрузок, в том числе и циклического типа.

В центре внимания данной работы находятся огнеупорные покрытия типа М-1 производства ЗАО НПКФ «МаВР» на основе СВС-составов на базе алюмосиликатного (АС) сырья. Термохимический синтез в этих материалах проходит с восстановительной стадией, и конечный керамический материал на основе муллитовых структур образуется в результате следующих реакций:

I стадия – восстановительная, идет за счет предварительного нагрева шихты:



II стадия – высокотемпературный синтез с выделением тепла (экзотермическая стадия):



На первом этапе теоретических исследований был произведен расчёт адиабатических температур реакций горения представленных выше соединений. Он проводился в предположении адиабатичности процесса (отсутствия потерь тепла из зоны реакции) для случая полного превращения реагентов. Основным условием для определения $T_{\text{ад}}$ являлось равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{\text{ад}}$. Оно означает, что всё выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения. Поскольку обе стадии процесса термохимического синтеза в АС-огнеупорах представляют из себя реакции образования двух продуктов, то термодинамическое соотношение для них можно представить в виде уравнения (1) [5].

$$[H(T_{\text{ад}})-H(T_0)]_{\text{П}_1} + [H(T_{\text{ад}})-H(T_0)]_{\text{П}_2} = Q, \quad (3)$$

где П_1 и П_2 первый и второй продукт реакции соответственно; H – энтальпия продукта; Q – тепловой эффект реакции в волне горения.

Согласно результатам расчета максимальная адиабатическая температура горения достигается при массовом соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Al} = 1,85:1$ и равна 1730°C .

На втором этапе был произведен расчёт параметров и определения состава конечных продуктов в специализированной компьютерной программе ISMAN-THERMO. Расчет проводился в режиме «Combustion Regime $P=\text{Const}$ ». Температура иницирования из-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МУЛЛИТОВЫХ СТРУКТУР В ОГНЕУПОРНОМ ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА МАРКИ М-1

менялась от 800 °С до 1500 °С с шагом 100 °С. Превышение температуры инициирования процесса горения точки плавления металлического алюминия ($T_{пл.} = 660$ °С) означает, что в реакцию синтеза алюминий вступает в расплавленном состоянии. Появление расплава указывает на протекание реакций синтеза на поверхности твердых частиц SiO_2 с расплавом в режиме его капиллярного растекания. По результатам расчета адиабатическая температура горения системы составляет 1727 °С. Энтальпия продуктов составляет от минус 13000 кДж до минус 14000 кДж

По результатам расчётов в компьютерной программе ISMAN-THERMO были построены зависимости содержания различных муллитовых структур в покрытии марки М-1 от температуры инициирования процесса синтеза, которые представлены на рисунке 6. Анализ графиков показывает, что уже при температуре инициирования 800 °С образуется муллитовая структура, химическая формула которой $Al_2Si_2O_{13}$, а также муллит, формула которого $Al_6Si_2O_{13}$. Содержание собственно муллита с ростом температуры непрерывно возрастает и достигает максимума 25 % от общей массы материала. Однако общее суммарное содержание муллитовых структур максимально при наименьшей температуре инициирования 800 °С и с ростом температуры инициирования падает с 40 % до 25 % до тех пор, пока соединение $Al_2Si_2O_{13}$ полностью не исчезает в материале. Следует учитывать, что погрешность вышеприведенных расчетов достаточно велика, так как программа «ISMANTHERMO» не учитывает тепловые потери. На практике во время прохождения реакции термохимического синтеза в покрытии марки М-1 из-за его малой толщины неизбежен отвод значительного количества тепла в футеровку теплового агрегата и окружающую среду, что может не только повлиять на термодинамические параметры процесса горения в материале, но и значительно изменить состав конечных продуктов после обжига. Таким образом, проведённые расчёты не позволяют однозначно определить конечный состав продуктов синтеза, а поэтому необходимы экспериментальные исследования с последующей диагностикой получаемых продуктов.

С целью проверки результатов расчётов и выявления действительных конечных продуктов реакции термохимического синтеза в ОКП М-1 была проведена серия экспериментальных исследований. Было изготовлено несколько партий образцов на основе шамота

марки ША размером с покрытием на основе материала марки М-1 толщиной 1,5 мм.

На первом этапе методика эксперимента предусматривала проведение обжига образцов по тепловым режимам нагрева, представленным на графиках на рисунке 1, в лабораторной камерной электропечи. Максимальная температура обжига по партиям постоянно повышалась от 900 °С для первой партии до 1600 °С для заключительной партии соответственно с шагом 100 °С. После завершения последнего участка режима нагрева производилось охлаждение образцов в соответствии со штатным режимом охлаждения печи.

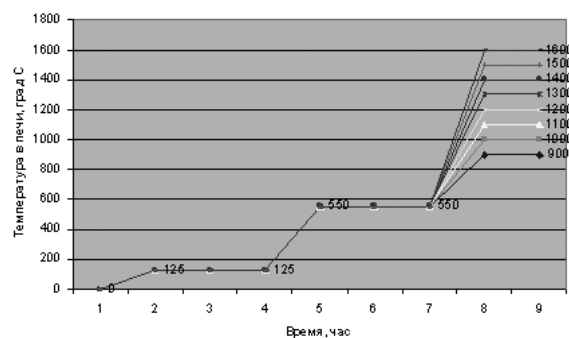


Рисунок 1 – Температурные режимы нагрева образцов

Затем исследовались изменения структуры покрытия М-1 после нагрева.

Рентгеноструктурный анализ показал, что до инициирования процесса основными химическими составляющими покрытия являлись Al и SiO_2 , а после нагрева до 900 °С структура состояла из Al_2O_3 , SiO_2 и Si (рисунок 2). И 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 , а при обжиге до температуры 1600 °С его содержание достигало максимального значения, 70 % от массы всего материала покрытия (рисунок 3).

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждаются также анализом микроструктуры покрытия при помощи сканирующего (растрового) электронного микроскопа LEO 14XX(VP). Микроструктура покрытия образца, нагретого в печи до 900 °С представлена на рисунке 4; до 1600 °С на рисунке 5. На рисунке 5 видна безпористая монолитная муллитовая структура (силлиманит), на рисунке 4 – зерна неправильной формы, валуны, а также зернистые агрегаты корунда.

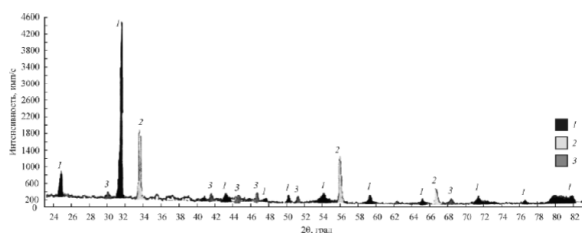


Рисунок 2 – Соединения в ОКП М-1 после нагрева в печи при 900 °С

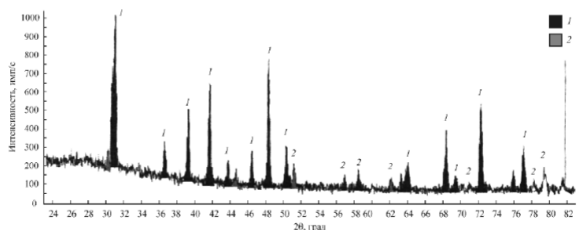


Рисунок 3 – Соединения в ОКП М-1 после нагрева в печи при 1600 °С

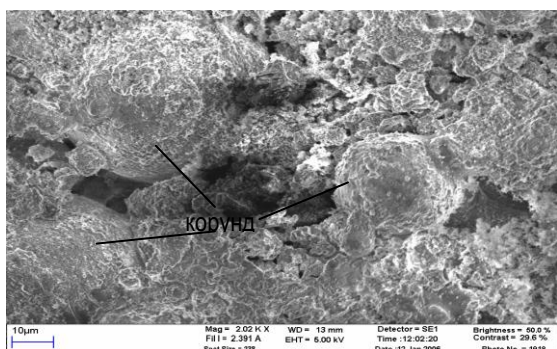


Рисунок 4 – Микроструктура покрытия М-1 после нагрева до 900 °С

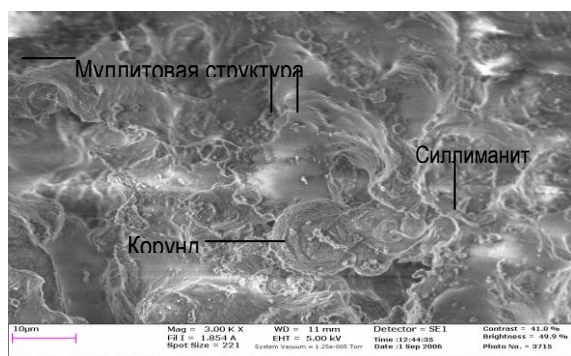


Рисунок 5 – Микроструктура покрытия М-1 после нагрева до 1600 °С

На рисунке 6 представлены зависимости содержания различных муллитовых структур в покрытии марки М-1 от температуры инициирования процесса синтеза по результатам расчётов в программе ISMAN-THERMO и по результатам экспериментов. Очевидно, что практические результаты не совпадают с расчётами по причине фактической неадиабатичности реального процесса синтеза.

Таким образом, на основании полученных результатов было заключено, что при температурах от 900°C до 1200°C синтез муллитовых структур в покрытии не происходит по причине малой толщины покрытия (от 1 до 2 мм), а следовательно, недостаточного количества тепла, выделяющегося при реакции горения. Проходит только первая – восстановительная стадия термохимического синтеза.

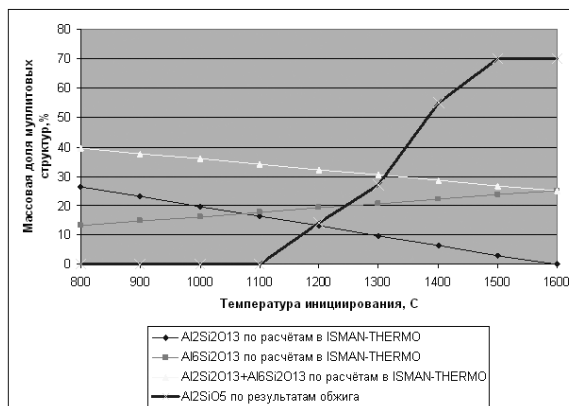


Рисунок 6 – Зависимость содержания муллитовых структур в покрытии марки М-1 от температуры инициирования по результатам расчётов в компьютерной программе ISMAN-THERMO и по результатам нагрева в печи

Для обеспечения синтеза муллитовых структур при реакции горения исходный состав покрытия необходимо нагревать до температуры от 1300 °С до 1600 °С и поддерживать её до полного прохождения второй (экзотермической) стадии термохимического синтеза. Прогрев футеровки тепловых агрегатов до таких температур требует очень больших энергозатрат и он далеко не всегда технически возможен по причине большой вероятности расплавления металлических составляющих конструкции теплового агрегата и разрушения материала футеровки. Кроме того, в ряде случаев (например, в дымовых трубах, в реакторах для выщелачивания молибдена и др.) практически не возможно достичь необходимой температуры в слое покрытия традиционными методами, что существенно ограничивает область использования покрытий.

Для расширения области применения огнеупорных керамических покрытий в машиностроении и металлургии, повышения эксплуатационных характеристик и огнеупорности футеровок, а также снижения затрат энергии была поставлена задача разработки технологии термохимического синтеза муллитовых структур в составе типа М-1 путём

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МУЛЛИТОВЫХ СТРУКТУР В ОГНЕУПОРНОМ ПОКРЫТИИ
НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА МАРКИ М-1**

поверхностного нагрева до заданной температуры только покрытия. В результате окислительно-восстановительной реакции термохимического синтеза (реакции горения) должны образовываться муллитовые структуры, в общем виде соответствующие формуле $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$, где $m = 65-70\%$, $n = 30-35\%$.

Для решения этой задачи был проведён второй этап экспериментальных исследований. Методика экспериментов предусматривала поверхностный нагрев образцов гибким пиротехническим элементом – термохимической лентой марки ЛТХ-100 созданной на основе железо-алюминиевого термита марки ТИ-5М.

Известно, что реакция СВС-синтеза муллитовых структур является относительно малоэкзотермичной и медленногорящей, что делает ее крайне чувствительной к условиям теплоотвода. Таким образом, если не изолировать термохимическую ленту от окружающей среды, неизбежны большие потери тепла. Тем не менее, с целью подтверждения или опровержения этих утверждений первая серия экспериментов по синтезу керамики в покрытии марки М-1 поверхностным нагревом проводилась без использования какой-либо теплоизоляции.

На основе этих экспериментов был сделан вывод о том, что после обжига лентой ЛТХ-100 в покрытии образуется значительное количество крупных трещин, а также вздутия и отслоения, что связано с экстремально быстрым испарением связанной влаги из материала покрытия М-1 и основы из шамотного кирпича марки ША. Чтобы избежать этого, необходимо предварительно производить сушку образцов при температурах от 120 °С до 150 °С.

Кроме того, исследования структур образцов из этой серии методом рентгенофазового анализа показали, что при проведении поверхностного обжига образцов без теплоизоляции, тепла, выделяемого при горении термохимической ленты ЛТХ-100, недостаточно для поддержания в течение нужного промежутка времени температур, необходимых для синтеза муллитовых структур в покрытии. Уже через 2-3 минуты после завершения процесса горения отреза ЛТХ-100 температура в покрытии падала ниже 1000°С.

Таким образом, на основании полученных практических результатов было заключено, что при поверхностном нагреве покрытия термохимической лентой без использования теплоизоляции, синтез муллитовых структур в материале не происходит по причине зна-

чительного отвода тепла в окружающую среду, и как следствие слишком короткого временного промежутка, в течение которого поддерживаются необходимые для этого температуры. Проходит только первая – восстановительная стадия термохимического синтеза. Поэтому на поверхности ленты необходимо создавать теплоизоляционный слой.

В качестве такого слоя в последующих исследованиях использовался жаростойкий ячеистый бетон марки ВБФ-400. Полученная из него теплоизоляция вполне отвечает требованиям течения процесса СВС: в ней не должны реализовываться высокие механические свойства, ведь она является по сути однородной, вдобавок к этому возможно ее изготовление любых необходимых формы и размеров. Основные результаты экспериментов по синтезу огнеупорного керамического покрытия на основе сухой смеси М-1 приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований

Режим обработки	Температура в покрытии, °С	Состав покрытия после обжига	Примечания
Сушка 24 часа при T = 20°С, обжиг ЛТХ-100 толщиной 10 мм теплоизоляции нет	1600±50	$Al_2O_3 + SiO_2$ (кварц) + $Si + SiO_2$ (кристобалит)	Большое количество трещин и отслоений в покрытии
Сушка 24 часа при T = 20°С, сушка 3 часа при T = 100°С, нагрев ЛТХ-100 толщиной 10 мм теплоизоляции нет	1600±50	$Al_2O_3 + SiO_2$ (кварц) + $Si + SiO_2$ (кристобалит)	Отсутствуют отслоения, есть трещины по всей поверхности покрытия
Сушка 24 часа при T = 20°С, сушка 3 часа при T = 150°С, нагрев ЛТХ-100 толщиной 10 мм теплоизоляция ВБФ-400	2000±50	$Al_2O_3 + Si + SiO_2$ (кварц) + $Al(SiO_3)O + SiAl_2O_6$	Отслоений нет, местами есть трещины на поверхности покрытия
Сушка 24 часа при T = 20°С, нагрев 3 часа при T = 150°С, нагрев ЛТХ-100 толщиной 5 мм теплоизоляция ВБФ-400	2000±50	$Al_2O_3 + Si + SiO_2$ (кварц) + $Al(SiO_3)O + SiAl_2O_6$	Отслоений нет, редкие небольшие трещины на поверхности покрытия
Сушка 24 часа при T = 20°С, Нагрев в печи по режиму в пункте 3.2.	1600	$Al_2SiO_5 + Al_2O_3$	Отсутствуют трещины и отслоения

Проведение обжига под теплоизоляцией позволяет нагреть покрытие до заданной температуры и обеспечить эту температуру до полного прохождения процесса синтеза (до 30-40 минут). При этом теплоизоляция из ВБФ-400 обеспечивает сохранение нужной температуры в течение необходимого промежутка времени даже в случае уменьшения толщины ЛТХ-100 в два раза (с 10 до 5 мм). Это не только позволяет минимизировать количество трещин в покрытии, но и немаловажно с экономической точки зрения, поскольку позволяет значительно уменьшить расход дорогостоящей термохимической ленты.

По результатам рентгеноструктурного анализа удалось получить муллитовую структуру – силлиманит, а также шпинель, которые обладают огнеупорностью до 1800 °С, а кроме того характеризуются повышенными механическими и абразивными свойствами и высокой стойкостью к коррозии в агрессивных средах.

Исследования микроструктуры покрытия после проведения реакции термохимического синтеза в покрытии поверхностным нагревом представлены на рисунке 7.

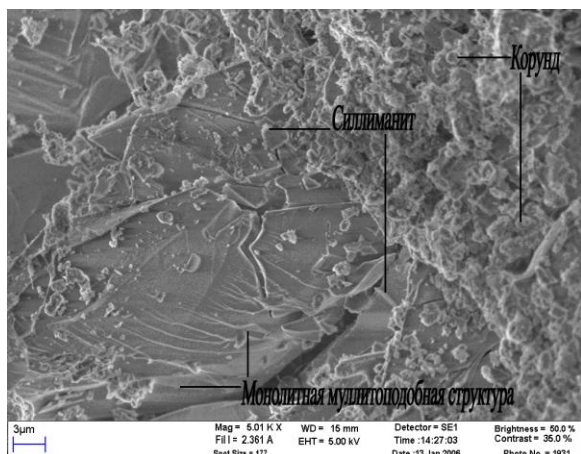


Рисунок 7 – Фотография микроструктуры ОКП марки М-1 после синтеза поверхностным нагревом термохимической лентой ЛТХ-100

На фотографии видны дощатые и листоватые формы кристаллических выделений шпинели, местами встречаются отдельные мелкие игольчатые кристаллы силлиманита, зерна неправильной формы корунда, 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.

По результатам теоретических расчётов и экспериментальных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Теоретические расчёты, в том числе проведённые с помощью компьютерной программы ISMAN-THERMO, показали, что при температурах от 800 °С до 900 °С в алюмосиликатных СВС-огнеупорах (в частности в покрытии марки М-1) образуется максимальное суммарное количество муллитовых структур. Однако эти расчёты основаны на заведомом принятии адиабатичности проходящих процессов и не учитывают наличие какого-либо теплообмена с окружающей средой.

2. Экспериментально установлено, что из-за малой толщины покрытия марки М-1 (от

1 до 2 мм) на футеровке, тепла, выделяющегося при реакции горения, недостаточно для поддержания заданного режима термохимического синтеза и обеспечения полного синтеза муллитовых структур при нагреве футеровки ниже температуры 1300 °С и поддержания данной температуры менее 30 минут. Такой нагрев всего теплового агрегата требует значительных энергозатрат и в большинстве случаев технически невозможен, поскольку конструкционные элементы многих высокотемпературных установок не выдерживают таких температур.

3. Поверхностный нагрев с регулируемым теплоотводом от термохимического источника тепла позволяет довести температуру в покрытии до необходимой, и поддерживать её в течение времени, достаточного для синтеза муллитовых структур в процессе термохимического синтеза.

4. На основании проведенных исследований установлено, что сжигание на поверхности покрытия термохимического состава марки ЛТХ-100 позволяет нагреть покрытие до 2000°С и запустить реакцию синтеза муллита при условии обеспечения минимального теплоотвода в окружающую среду. Разработана теплоизоляция из жаростойкого ячеистого бетона марки ВБФ-400 и технология ее монтажа на месте работ. Выявлены технологические факторы, влияющие на качество покрытия (наличие трещин, отслоений).

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров, В. С. Новое поколение теплозащитных и огнеупорных материалов. Часть II / В.С. Владимиров, И.А. Карлухин, С.Е. Мойзис // По всей стране. – №33. – 2002.

2. Гузев, В. В. Синтез азотсодержащих тугоплавких соединений методом СВС в грубодисперсных системах: Сбор. ст. "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез"/ В.В. Гузев, Г.В. Добрикова; под ред. Ю.М.Максимова. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1991. – 198 с.

3. Информационный отчёт о работе 8 тематической сессии Научного совета ГКНТ СССР по проблеме "Теория и практика процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Сырьевые проблемы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Алма-Ата". Черногловка, 1988. – С. 10-11.

4. Бобров, Г. В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): Учебн. пособие для студентов вузов / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 624 с.: ил.

5. Процессы горения в химической технологии и металлургии / под. ред. А.Г. Мержанова. – Черногловка, 1975. – 290 с.