

Дзюнь-хун Чэнь¹ (✉), Мин-вэй Янь¹, Дун-фан Лиу², Пэн Цзянь¹,
Бинь Ли¹, Изя-линь Сунь¹

¹ Пекинский университет науки и технологии,
отделение материаловедения и инжиниринга, г. Пекин, Китай

² Китайский университет горного дела и технологии, отделение механики
и электронного и информационного инжиниринга, г. Пекин, Китай

УДК 666.762.3:[66.041.57.043.1:666.94(510)]

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОГО СЛОЯ НА ПЕРИКЛАЗОГЕРЦИНИТОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Изучена микроструктура слоя периклазогерцинитовых изделий, пропитанного расплавом цемента. Периклазогерцинитовыми изделиями была футерована цементная вращающаяся печь, ее ежесуточная производительность 5000 т. Печь эксплуатировалась 12 мес. Исследование проводили с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD), растрового электронного микроскопа (SEM), энергорассеивающего спектрометра (EDS) и ртутного порозиметра. Результаты показали, что диффузия катионов между частицами герцинита и периклаза в изделиях при высоких температурах способствует уменьшению размеров пор. Размер пор в слое изделий до службы обычно варьируется в пределах 4–20 мкм; уменьшение размеров пор повышает стойкость изделий к проникновению цементного расплава. Вследствие этого цементный расплав более активно вступает в реакцию со стенками пор. Компоненты матрицы стенок пор, такие как MgO и Al₂O₃, растворяются в расплаве цемента, что улучшает высокотемпературные свойства проникающего расплава, уменьшает глубину его проникновения и замедляет образование поврежденного слоя. Структура пор и распределение элементов в структуре изделий придают им высокую термостойкость.

Ключевые слова: периклазогерцинитовые изделия, микроструктура, расплав цемента, зона обжига цементной вращающейся печи.

Вращающиеся печи для производства цемента обычно включают зону подогрева, зону разложения, верхнюю переходную зону, зону обжига и нижнюю переходную зону (preheating zone, decomposition zone, upper transition zone, burning zone and lower transition zone [1, 2]). Причем в зоне обжига наблюдаются самая высокая температура и самые жесткие условия эксплуатации огнеупоров. Огнеупоры зоны обжига подвергаются воздействию высоких температур и износу под влиянием загруженного в печь материала. На огнеупоры воздействуют химическая коррозия со стороны расплава цемента, структурные нагрузки, повреждения в результате растрескивания и отслаивания и т. д. [3]. Наиболее сильное повреждение огнеупоров происходит в результате растрескивания [4–6].

В качестве огнеупоров для зоны обжига цементных вращающихся печей традиционно используют магнезиальнохромитовые, которые обладают отличной способностью к образованию покрытия и хорошей стойкостью к химической коррозии [7–10]. Срок службы таких изделий от 8 до 12 мес. Однако при остановке

печи, футерованной магнезиальнохромитовыми изделиями, наблюдаются растрескивание, отслаивание и даже полное разрушение футеровки. Это наиболее серьезный недостаток магнезиальнохромитовых изделий. По сравнению с традиционными магнезиальнохромитовыми изделиями недавно разработанные бесхромистые периклазогерцинитовые изделия не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду и являются прекрасным вариантом для футеровки зоны обжига цементных вращающихся печей [11]. Кроме того, структура этих изделий обладает отличной стабильностью к колебаниям температуры [12–16], что выгодно отличает их от магнезиальнохромитовых и магнезиальноизвестковых изделий [12–17].

Магнезиальнохромитовые изделия для зоны обжига цементных вращающихся печей обычно содержат MgO 60–85 %, Al₂O₃ 1–4 %, Fe₂O₃ 2–7 % и Cr₂O₃ 3–12 %, а периклазогерцинитовые — MgO 86–89 %, Al₂O₃ 4,8–6,2 % и Fe₂O₃ 4,0–5,3 % [18]. Оба вида изделий имеют одинаковые открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии, оба являются магнезиальными; в качестве основной фазы в них присутствует периклаз. Единственная разница заключается в том, что магнезиальнохромитовые изделия содержат Cr₂O₃, который увеличивает вязкость цементного расплава и замедляет коррозию изделий под его воздействием [18, 19]. Однако в службе оба вида



Дзюнь-хун Чэнь
E-mail: cjh2666@126.com

огнеупоров различаются по термостойкости и стойкости к структурному растрескиванию.

При исследовании магнезиальнохромитовых изделий после службы было обнаружено, что глубина их поврежденного слоя достигает 50–80 мм. Это достаточно высокий показатель для изделия толщиной 200–220 мм. Отслаивание и растрескивание происходит главным образом в поврежденном слое или между поврежденным и исходным слоями [20]. Разница в показателях коэффициентов расширения двух слоев приводит к структурным нагрузкам, которые, в свою очередь, обуславливают растрескивание магнезиальнохромитовых изделий.

Огнеупоры являются неоднородными материалами, поэтому их термостойкость и стойкость к растрескиванию зависят не только от химического состава всего огнеупорного изделия, но и от химического состава матрицы, распределения элементов в ней, распределения пор по размерам и т. д. Эти факторы влияют на скорость проникновения цементного расплава, его вязкость и глубину поврежденного слоя, что, в свою очередь, обуславливает стойкость материала к растрескиванию.

Как и огнеупоры для футеровки зоны обжига, огнеупоры для футеровки верхней и нижней переходных зон также уязвимы к проникновению цементного расплава, коррозии и растрескиванию, причем условия их службы еще более жесткие. Таким образом, для улучшения стойкости огнеупоров для футеровки цементных вращающихся печей необходимо определить факторы, способствующие проникновению цементного расплава и коррозии. Этими факторами являются распределение пор по размерам, химический состав матрицы и распределение в ней элементов. В настоящей работе исследовали микроструктуру исходного и пропитанного цементным расплавом слоев периклазогерцинитовых изделий, изменение состава и распределение элементов в матрице огнеупора в процессе проникновения цементного расплава.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Цементная вращающаяся печь (диаметром 4,8 и длиной 74 м), производящая ежедневно 5000 т цемента, была футерована периклазогерцинитовыми изделиями в зоне обжига (1,8–26 м). Пери-

клазогерцинитовые изделия толщиной 220 мм были изготовлены из оксида магния высокой степени чистоты и спеченного герцинита и обожжены при 1600 °С. Изделия содержали MgO 88,45 %, Al_2O_3 5,28 % и Fe_2O_3 4,67 %; их открытая пористость 17 %, кажущаяся плотность 2,93 г/см³, предел прочности при сжатии 62 МПа.

В качестве топлива в печи использовали угольную пыль. Периклазогерцинитовые изделия были удалены из футеровки через 12 мес службы. Образец периклазогерцинитового изделия показан на рис. 1. Изделия были разрезаны посередине. Слой, пропитанный цементным расплавом, оказался очень тонким, примерно 10–20 мм. Был взят образец из исходного (образец А) и пропитанного слоя (образец В). Затем были определены фазовый состав, микроструктура, распределение элементов в матрице и распределение пор по размерам в образцах А и В.

Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре (XRD) марки D8 ADVANCE, («Bruker Corp.»), микроструктуру анализировали на растровом электронном микроскопе (SEM) марки «Quanta200» (FEI, Голландия), оборудованном энергорассеивающим спектрометром (EDS) марки INCA250 («Oxford Instrument», UK), распределение пор по размерам исследовали с помощью автоматического ртутного порозиметра серии AutoPore IV 9500 («Micromeritics Instrument Corp.»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование, проведенное на XRD. Рентгенограммы образцов А и В показаны на рис. 2. Основными фазами образца А являются периклаз, композитная шпинель $(Mg_xFe_{1-x})(Fe_yAl_{2-y})O_4$ и диопсид ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), образца В — периклаз, композитная шпинель того же состава, силикат дикальция (Ca_2SiO_4) и алюмоферрит ($Ca_2Fe_xAl_{2-x}O_5$), что указывает на проникновение цементного расплава в периклазогерцинитовое изделие.

Анализ исходного слоя. На рис. 3 показаны SEM-изображение, а также EDS-спектры матрицы образца А. В матрице много пор, причем большая их часть соединена друг с другом. Большинство пор имеют размеры менее 100 мкм. На SEM-изображении видны области темно-серого (область а) и светло-серого цвета (область б). На EDS-спектрах обе области а и б содержат Mg, Fe, Al и O, но количество этих элементов разное; различается также отношение Fe/Al. В области б по сравнению с областью а больше Al и Fe, но отношение Fe/Al гораздо ниже.

Распределение пор по размерам в исходном слое (обра-



Рис. 1. Фотография периклазогерцинитового изделия после службы

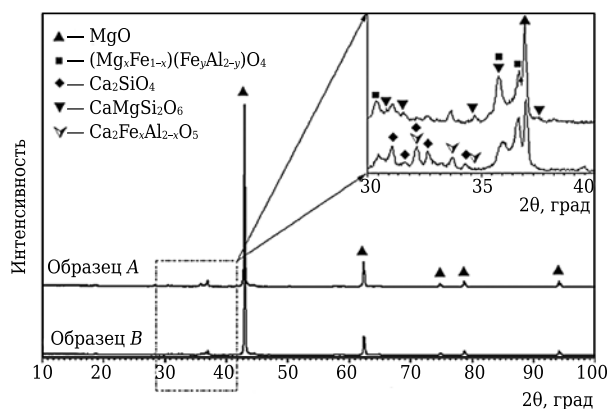


Рис. 2. XRD-рентгенограмма образцов А и В

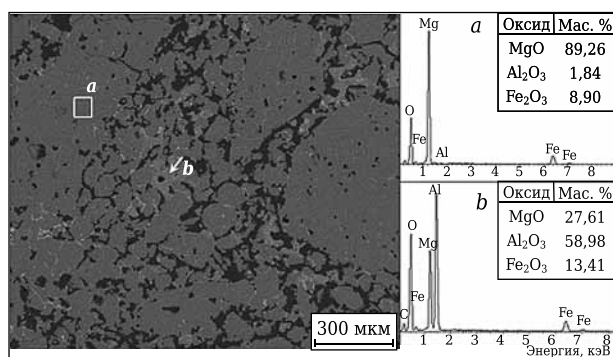


Рис. 3. SEM-изображение и EDS-спектры матрицы образца А в областях а и б

зее А) показано на рис. 4. Несмотря на то что наблюдается некоторое количество больших пор, размеры большей части пор в образце А менее 20 мкм, что согласуется с SEM-изображением (см. рис. 3).

Анализ пропитанного слоя. На рис. 5 показано SEM-изображение образца В. Слой, пропитанный цементным расплавом, плотнее, в нем меньше пор, чем в слое образца А (см. рис. 3). В образце В наблюдаются три типа морфологии: светлые области а, белые области б и темные обла-

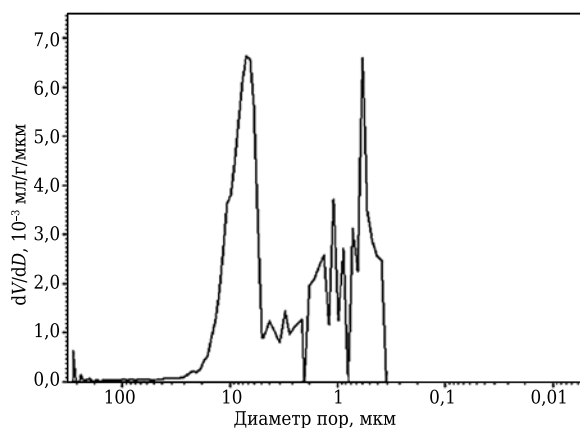


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в образце А

сти с. EDS-спектры указывают на то, что области а и с состоят из Mg, Fe, Al и O, но имеют разное отношение Fe/Al. Область б содержит Ca, Si, Al, Fe и O. С учетом данных XRD-рентгенограмм можно сделать вывод, что в областях а и с имеются шпинели с разным отношением Fe/Al, в то время как участок белого цвета в области б — это Ca₂SiO₄ и Ca₂Fe_xAl_{2-x}O₅, образовавшиеся при проникновении цементного расплава.

На рис. 6 показано распределение пор по размерам в пропитанном слое периклазогерцинитовых изделий (образец В). В этом слое наблюдается несколько крупных пор. Кривая распределения пор по размерам в образце В смещена вправо по сравнению с аналогичной кривой образца А (см. рис. 4) и находится в пределах 1–0,1 мкм; видны поры гораздо меньшего размера, чем в образце А. Таким образом, можно утверждать, что в результате проникновения

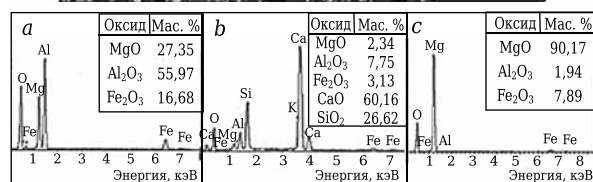
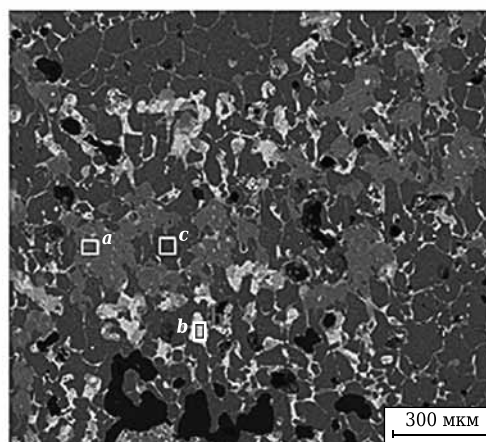


Рис. 5. SEM-изображение и EDS-спектры матрицы образца В в областях а, б и с

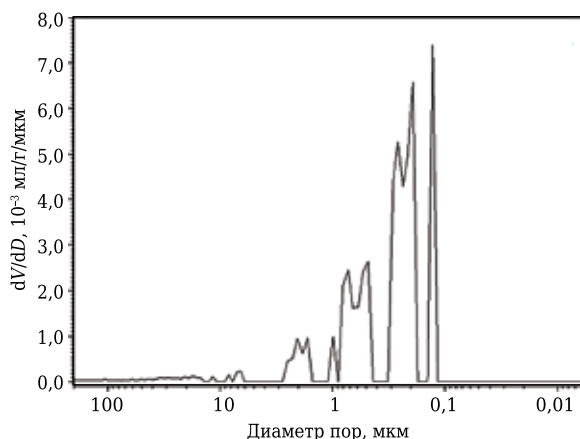


Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в образце В

в огнеупор цементного расплава размер пор уменьшается.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

По сравнению с магнезиальношпинелидными и магнезиальнохромитовыми изделиями периклазогерцинитовые изделия имеют особую структуру, которая дает отличные результаты при эксплуатации в зоне обжига цементной вращающейся печи. В матрице периклазогерцинитовых изделий имеется некоторое количество тонкой фракции герцинита. В процессе спекания Fe^{2+} в герцините превращается в Fe^{3+} . При соприкосновении герцинита с тонкомолотой фракцией периклаза происходит диффузия между герцинитом и периклазом, а именно между Fe^{2+} (или Fe^{3+}), Al^{3+} и Mg^{2+} . Диффузия катионов ускоряет образование композитной шпинели $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, перемещение некоторых элементов и перестройку структуры матрицы, в результате чего возникает много пор. Большая часть пор соединены друг с другом, хорошо заметны и являются отличительной характеристикой периклазогерцинитовых изделий. По данным [21, 22], пористость магнезиальнохромитовых изделий составляет 17–20 %, причем поры имеют большой размер, обычно в пределах 20–80 мкм, иногда 100–200 мкм. То есть по сравнению с периклазогерцинитовыми изделиями магнезиальнохромитовые имеют более крупные поры.

Поскольку алюмоферрит, образующийся в ходе синтеза цементного клинкера, имеет низкую точку плавления и пониженную вязкость, цементный расплав проникает в огнеупоры. Глубину X проникновения расплава в изделие можно рассчитать по формуле [21]

$$X = \sqrt{\frac{r\sigma\cos\theta}{2\eta}}\tau,$$

где r — радиус пор; σ — поверхностное натяжение расплава; θ — краевой угол смачивания между расплавом и огнеупором (если смачивающаяся способность низкая, то $\theta > 90^\circ$, а $\cos\theta$ — отрицательная величина); η — вязкость расплава; τ — время.

Судя по формуле, можно сделать вывод, что глубина проникновения цементного расплава в огнеупор напрямую зависит от размеров его пор. Чем меньше размеры пор, тем больше устойчивость к проникновению расплава и тем меньше глубина проникновения. По мере проникновения в огнеупор все большего количества цементного расплава толщина разрушенного слоя увеличивается. Поскольку разрушенный и исходный слой различаются структурой, химическим составом и тепловым расширением, структурные напряжения между двумя слоями возрастают, в результате чего в материале по-

являются трещины и сколы, а это отрицательно влияет на его термостойкость. Глубина проникновения высокотемпературного расплава влияет на термостойкость и срок службы материала, поэтому следует избегать перепадов температур в процессе службы магнезиальнохромитовых изделий, несмотря на то что их химический состав подходит для зоны обжига цементных вращающихся печей.

По сравнению с магнезиальнохромитовыми изделиями периклазогерцинитовые демонстрируют меньшую глубину проникновения цементного расплава, что объясняется структурой пор и изменением таких свойств цементного расплава, как вязкость, поверхностное натяжение и т. д. Поскольку периклазогерцинитовые изделия имеют поры меньшего размера, цементный расплав проникает в изделие, рассеиваясь при этом; другими словами, расплав проникает в микропоры. Таким образом, цементный расплав лучше соприкасается со стенками пор и более активно взаимодействует с ними. Как видно по данным EDS-исследований (см. рис. 3, b), стенки пор состоят главным образом из Mg, Al и небольшого количества Fe. Эти элементы диффундируют в цемент и изменяют состав цементного расплава. Состав слоя, в который проник расплав, показан на рис. 5, c. Наблюдается большое отличие состава пропитанного слоя от состава цементного расплава, образующегося во время спекания (54,8 % CaO, 6,0 % SiO_2 , 22,7 % Al_2O_3 и 16,5 % Fe_2O_3); особенно заметно снижение содержания Fe_2O_3 . Изменение химического состава обуславливает изменение вязкости и точки плавления.

С помощью программы Factsage была смоделирована вязкость цементного расплава и расплава, проникшего в огнеупор при 1338 °C. Результаты моделирования показали, что вязкость проникшего расплава (2,783 МПа·с) выше, чем вязкость цементного расплава (1,751 МПа·с). Кроме того, по мере увеличения толщины слоя на поверхности изделий наблюдается снижение температуры пропитанного слоя, поэтому вязкость проникшего в огнеупор расплава будет выше 2,783 МПа·с. Таким образом, проникновение расплава в огнеупор с течением времени замедляется. Следовательно, после того как цементный расплав проникает в изделие, некоторые компоненты изделия растворяются в нем, изменяют его состав и увеличивают вязкость, повышая при этом коррозионную стойкость огнеупора. Это означает, что снижение размеров пор в периклазогерцинитовых изделиях и изменение состава расплава, проникающего в изделия, уменьшают глубину проникновения, переносят поверхность раздела фаз между слоем, в который проник расплав, и разрушенным слоем ближе к рабочей поверхности изделий, а также повышает температуру разрушенного слоя. Повышение темпе-

ратуры разрушенного слоя способствует внедрению некоторого количества жидкости, которая гасит структурные напряжения и тепловую нагрузку. Таким образом, можно утверждать, что периклазогерцинитовые изделия хорошо выдерживают термоудары и обладают высокой стойкостью к растрескиванию и отслаиванию. Эти свойства гарантируют структуру изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования отслуживших периклазогерцинитовых изделий, которыми была футерована зона обжига цементной вращающейся печи, показали, что благодаря присут-

ствию герцинита происходит взаимная катионная диффузия между герцинитом и периклазом, в результате чего уменьшается размер пор в изделиях и улучшается их стойкость к проникновению цементного расплава. При снижении размеров пор проникший расплав более активно взаимодействует со стенками пор. Присутствующие в матрице изделия соединения MgO и Al_2O_3 растворяются в цементном расплаве, что улучшает высокотемпературные свойства проникшего расплава, снижает глубину проникновения и замедляет образование разрушенного слоя. Благодаря структуре пор и химическому составу периклазогерцинитовые изделия приобретают отличную термостойкость.

Библиографический список

1. **Mujumdar, K. S.** Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler / K. S. Mujumdar, K. V. Ganesh, S. B. Kulkarni [et al.] // Chem. Eng. Sci. — 2007. — Vol. 62, № 9. — P. 2590–2607.
2. **Stadler, K. S.** Model predictive control of a rotary cement kiln / K. S. Stadler, J. Poland, E. Gallestey // Control. Eng. Pract. — 2011. — Vol. 19, № 1. — P. 1–9.
3. **Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite–magnesia–calcium zirconate refractory mixtures / J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez [et al.] // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.
4. **Kim, D. H.** The high-temperature properties of basic bricks for cement kilns with Fe_2O_3 bearing magnesia clinker / D. H. Kim, C. J. Uym, S. J. Lee // Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'2003). — 2003. — P. 47–50.
5. **Shubin, V. I.** Design and service conditions of the refractory lining for rotary kiln / V. I. Shubin // Refract. Ind. Ceram — 2001. — Vol. 42, № 3. — P. 130–136.
6. **Shubin, V. I.** Mechanical effects on the lining of rotary cement kilns / V. I. Shubin // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 5. — P. 245–250.
7. **Obregón, Á.** MgO - $CaZrO_3$ -based refractories for cement kilns / Á. Obregón, J. L. R. Galicia, J. L. Cuevas [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 1. — P. 61–74.
8. **Wajdowicz, A. A.** Correlation of basic refractory brick development with the evolution of cement industrial kilns / A. A. Wajdowicz // Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'93). — 1993. — P. 173–270.
9. **Liu, G. P.** Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / G. P. Liu, N. Li, W. Yan [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 6. — P. 8149–8155.
10. **Bartha, P.** Present state of the refractory linings for cement kilns / P. Bartha, H. J. Klischat // CN. Refract. — 1999. — Vol. 6, № 3. — P. 31–39.
11. **Buchebner, G.** Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory / G. Buchebner, T. Molinaria, H. Harmuth // Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'99). — 1999. — P. 201–203.
12. **Imai, K.** Influence of Alkali Salt on Magnesia-Spinel Bricks for Cement Kiln / K. Imai, H. Kusunose, I. Kenmochi [et al.] // Taikabutsu Overseas. — 1998. — № 2. — P. 94, 95.
13. **Liu, H. L.** Development of magnesia-hercynite brick for burning zone of cement rotary kiln / H. L. Liu, J. P. Shen, X. Z. Liu [et al.] // Refractories. — 2004. — Vol. 38, № 6. — P. 414–416.
14. **Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez [et al.] // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54, № 11. — P. 354–359.
15. **Botta, P. M.** Mechanochemical synthesis of hercynite / P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. P. López // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 76, № 1. — P. 104–109.
16. **Pithawalla, Y. B.** Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles / Y. B. Pithawalla, M. S. El Shall, S. C. Deevi // Intermetallics. — 2000. — Vol. 8, №9. — P. 1225–1231.
17. **Nievol, J.** Performance of Magnesia Hercynite Bricks in Large Chinese Cement Rotary Kilns / J. Nievol, Z. Guo, S. Shi // RHI Bull. — 2006. — № 3. — P. 15–17.
18. **Wang, J. Z.** Refractories for Cement Kilns / J. Z. Wang, D. F. Zeng. — Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
19. **Goto, K.** Chromite in Refractories / K. Goto // Taikabutsu Overseas. — 1997. — Vol. 47, № 4. — P. 223–229.
20. **Yun, S. N.** Wear of magnesia-chrome brick used in burning zone of dry-process cement rotary kiln / S. N. Yun, D. Y. Zhang, R. H. Yu [et al.] // Refractories. — 2004. — Vol. 38, № 4. — P. 238–241.
21. **Jiang, M. X.** The isothermal penetration of slags into refractories / M. X. Jiang, Z. Y. Chen // J. Chin. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 18, № 3. — P. 256–261.
22. **Song, X.** Study on broken MgO - Cr_2O_3 brick / X. Song, F. Y. Wang // Phy. Examination. Test. — 2008. — Vol. 26, № 3. — P. 14–17. ■

Получено 07.09.15

© Дзюнь-хун Чэнь, Мин-вэй Янь, Дун-фан Лиу, Пэн Цзянь, Бинь Ли, Изя-линь Сунь, 2016 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиева
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2016 г.