

Д. т. н. **И. Д. Кащеев**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹ (✉),
д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**², **Р. В. Дзержинский**³

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

³ ЗАО «Электрокерамика», дер. Трошково
Раменского района Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:536.496

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ОГНЕУПОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Приведены результаты термоциклических испытаний ряда изделий высшей огнеупорности. Показано, что наиболее устойчивыми к циклическим переменным термическим нагрузкам являются периклазовые изделия из плавящихся порошков с покрытием из ZrO_2 . Структура корундовых изделий в процессе термоциклических испытаний существенно деградирует за счет перекристаллизации и образования новых фаз. Для организации футеровки и теплообменных насадок испытательных стендов, эксплуатирующихся в условиях переменных термических нагрузок в импульсных поршневых установках, рекомендуются изделия из плавящихся периклазовых порошков, модифицированных ZrO_2 .

Ключевые слова: деградация огнеупоров, термостойкость, термоциклические испытания, покрытия из ZrO_2 .

В предыдущей статье* приведены сравнительные испытания ряда изделий высшей огнеупорности (корундовые марок КСП-96 и КС-95 производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры»; марки КГ-98 производства ОАО «Поликор»; периклазовые марки ППЛУ-98 и ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 производства ПАО «Магнезит»; циркониевые бетонные марки ЦГБ производства ФГБУН «Объединенный институт

высоких температур» РАН) на термостойкость, определены их физико-химические и теплофизические свойства (табл. 1). Показано, что для эксплуатации в условиях высоких температур и резкопеременных термических нагрузок могут использоваться как изделия на основе диоксида циркония, так и изделия на основе плавящего периклаза. Показано также, что форма изделий влияет на их термостойкость.

Для оценки / сравнения возможного срока эксплуатации исследуемых огнеупоров в условиях переменных термических нагрузок проведены усталостные испытания в условиях работы высокотемпературных туннельных пе-

* **Кащеев, И. Д.** Исследование термостойкости огнеупоров для высокотемпературных установок / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, Р. В. Дзержинский, А. В. Федотов* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 43–47.

Таблица 1. Характеристика исследуемых изделий

Изделие	Содержание, мас. %				Открытая пористость $P_{отк}$, %	Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа
	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	ZrO_2			
КГ-98	98,0	—	0,25	—	20	3,00	50
КСП-96	97,1	—	0,44	—	24	2,94	42
КС-95	95,6	—	0,46	—	21	3,01	44
ППЛУ-98	—	98,0	0,80	—	17	2,60	50
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	—	98,0	0,80	—	17	2,60	50
ЦГБ	2,6	2,5*	—	94,4	13	4,16	38

* Указано содержание BaO, мас. %.



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

чей. Образцы в виде кубов с ребром 50 мм испытывали по режиму работы печи при максимальной температуре 1650–1700 °С. Один цикл испытаний соответствовал одному проталкиванию вагонетки через печь. Через каждые 5 циклов отбирали по 5 образцов для определения физико-химических свойств и анализа микро-

структуры. Результаты определения физико-керамических свойств изделий приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1, из которых видно, что $\sigma_{сж}$ корундовых и циркониевых изделий в процессе испытаний уменьшается в 3–5 раз. При этом $P_{отк}$ изделий после первых 5 и 10 циклов существенно увеличивается (на 3–5 %), а потом начинает уменьшаться. У периклазовых изделий характер поведения свойств в процессе усталостных испытаний резко различается. $P_{отк}$ изделий снижается, но несущественно — от 17 до 15–16 %, $\sigma_{сж}$ изделий ППЛУ-98 без покрытия уменьшается от 50 до 34 МПа, в то время как у изделий марки ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 возрастает до 60 МПа (см. рис. 1, з).

Для объяснения причин такого поведения и формирования прогноза о возможности использования исследуемых изделий в импульсных поршневых установках изучена микроструктура изделий после термоциклических испытаний. Исследования проводили с использованием оптических микроскопов МИМ-8 и Полар-213 в отраженном свете. Результаты исследований приведены в табл. 3, 4 и показаны на рис. 2.

КОРУНДОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура корундовых изделий до и после термоциклических испытаний показана на рис. 2, минеральный состав приведен в табл. 3. Исходные образцы (см. рис. 2, а) состоят из корунда (>90 мас. %) и небольшого количества примесей, представленных в основном β -глиноземом $R_2O \cdot 11Al_2O_3$ и стеклофазой алюмосиликатного состава $R_2O \cdot RO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ [$R_2O - (Na_2O + K_2O)$; $RO - (CaO + MgO)$; $n > 2$]. После 5 термоциклов в структуре образцов происходят изменения, которые обуславливают появление новых минералов: алюминатов натрия (предположительно, $Na-\beta$ -глиноземов состава $NaAl_{11}O_{17}$ или

$Na-\beta''$ -глиноземов состава $NaAl_5O_8$) и шпинели $MgAl_2O_4$. Синтез этих соединений происходит на поверхности зерен корунда и по трещинам в зернах крупного заполнителя в виде тонких реакционных слоев толщиной 5–20 мкм (см. рис. 2, б). Из рис. 2 видно, что после испытаний

Таблица 2. Свойства изделий после усталостных испытаний

Изделие	Водопоглощение W, %	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа
<i>После 5 термоциклов</i>				
КГ-98	5,8	22	3,00	20
КСП-96	6,5	24	2,82	10
КС-95	5,8	22	2,82	17
ППЛУ-98	4,7	18	2,93	50
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	4,4	16	2,95	60
ЦГБ	3,6	15	4,15	34
<i>После 10 термоциклов</i>				
КГ-98	11,1	27	2,31	9,5
КСП-96	8,5	26	2,38	11
КС-95	7,3	24	2,82	9
ППЛУ-98	5,4	17	2,98	40
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	4,8	15	3,01	60
ЦГБ	5,1	21	4,10	22
<i>После 15 термоциклов</i>				
КГ-98	9,0	24	2,68	5
КСП-96	9,0	24	2,64	6
КС-95	8,8	23	2,70	6
ППЛУ-98	5,9	16	2,97	34
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	5,8	17	2,95	50
ЦГБ	6,2	26	4,08	12

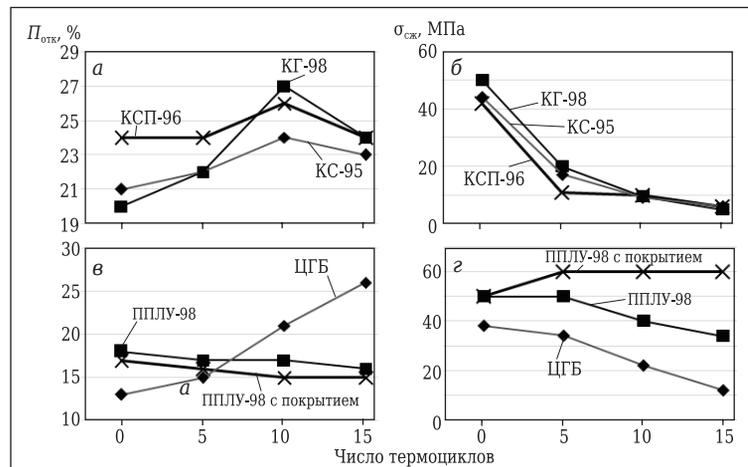


Рис. 1. Зависимости $P_{отк}$ (а, в) и $\sigma_{сж}$ (б, з) корундовых (а, б), периклазовых и циркониевых (в, з) образцов от числа термоциклов испытаний

Таблица 3. Минеральный состав корундовых изделий после усталостных испытаний*

Фаза	Содержание фазы, мас. %, в изделиях											
	КСП-96				КС-95				КГ-98			
	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15
$\alpha-Al_2O_3$	91–93	65–70	55–60	45–50	90–92	65–70	60–65	55–60	94–96	65–70	40–45	30–35
$\beta-Al_2O_3$	5–6	6–8	8–10	10–12	5–6	5–6	6–8	6–8	3–4	6–8	10–15	35–40
$MgAl_2O_4$	–	20–25	30–35	35–40	–	20–25	25–30	30–65	–	8–10	10–15	15–20
Стекло	2–3	2–3	3–4	3–4	3–4	4–5	4–6	5–7	1–2	15–20	30–35	12–15

* До (0) и после 5, 10 и 15 термоциклов.

Таблица 4. Физические свойства корундовых изделий после усталостных испытаний

Число термоциклов	W, %	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , МПа
КГ-98				
0	6,7	20	3,00	50,0
5	5,8	22	3,00	20,0
10	11,1	27	2,31	9,5
15	9,0	24	2,68	5,0
КСП-96				
0	8,2	24	2,94	42
5	6,5	24	2,82	10
10	8,5	26	2,38	11
15	9,0	24	2,64	6
КС-95				
0	7,0	21	3,01	44
5	5,8	22	2,82	17
10	7,3	24	2,82	9
15	8,8	23	2,70	6

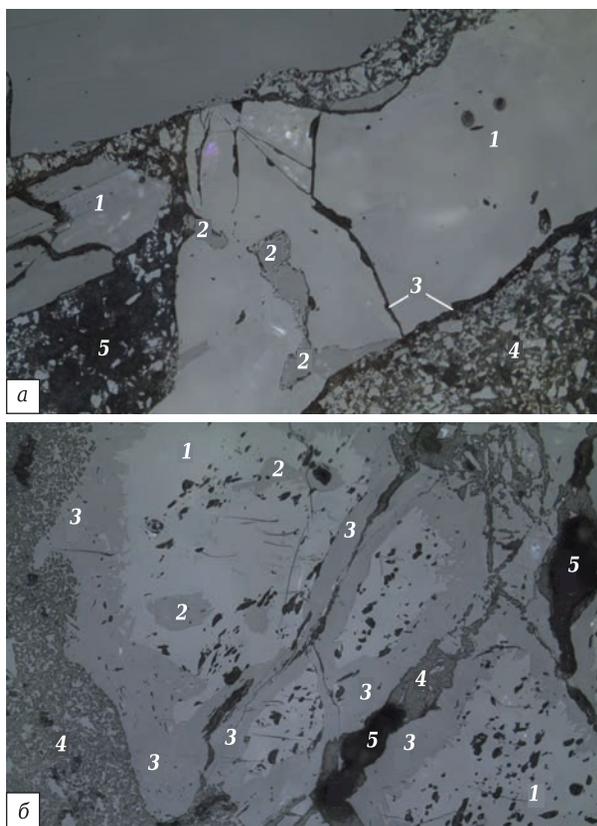
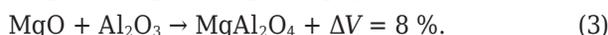
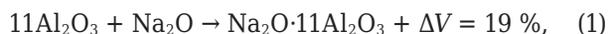


Рис. 2. Изделия марки КСП-96 до (а) и после 15 термоциклов (б) испытаний: 1 — корунд (α-Al₂O₃); 2 — первичный β-Al₂O₃; 3 — вторичный β-Al₂O₃; 4 — стеклофаза; 5 — поры. × 180

структура корундовых изделий менее плотная как за счет увеличения количества и размера межзеренных пор и пор в матрице изделия, так и за счет перерождения кристаллической фазы, сопровождающегося увеличением внутризеренной пористости. Тонкомолотый корунд (матрица изделий) фракции мельче 50 мкм в значительной степени превратился в новые фазы. Наблюдается увеличение пористости зерен корунда,

по-видимому, вследствие их диффузионного растворения. Таким образом, в процессе термоциклических испытаний в корундовых изделиях происходят физические процессы перекристаллизации и химические реакции взаимодействия кристаллических фаз (α-Al₂O₃ и β-Al₂O₃) с компонентами связующей части шихты и парогазовой атмосферы печи (учитывая специфику печи — Na₂O, MgO и др.):



Все три реакции идут со значительным увеличением объема, что, по теоретическим расчетам, должно вызывать снижение П_{отк} и увеличение ρ_{каж} изделий в процессе испытаний. Однако П_{отк} всех образцов или находится на исходном уровне, или даже увеличивается (например, у образцов КГ-98), а ρ_{каж} всех образцов уменьшается (см. табл. 4).

С увеличением числа термоциклов от 5 до 15 при практически одинаковых значениях открытой пористости ρ_{каж} образцов резко различается, а σ_{сж} уменьшается в 8–10 раз, что обусловлено фазоструктурными превращениями по реакциям (1)–(3) и процессами перекристаллизации (увеличением количества стеклофазы, ростом кристаллов, коалесценцией пор). При этом в крупных зернах заполнителя — электрокорунда (>0,8 мм) при механических воздействиях в процессе его получения (дробления) и в процессе прессования изделий появляется сетка микротрещин, в которые в ходе испытаний (как и при эксплуатации изделий) проникают жидкие и парообразные реагенты из стеклофазы изделий и печной атмосферы. На поверхности микротрещин развиваются реакции между оксидом алюминия и активными реагентами, протекающие с увеличением объема новообразующихся фаз и, соответственно, с резким уменьшением прочности зерен заполнителя. В матрице (фракции <0,5 мм) уже после 10 термоциклов перерождается весь тонкомолотый корунд (см. рис. 2, б).

Учитывая, что истинная плотность шпинели MgO·Al₂O₃ 3,58, α-Al₂O₃ 3,99, Na₂O·11Al₂O₃ 3,24 и Na₂O·5Al₂O₃ 3,33 г/см³, в процессе испытаний (службы корундовых огнеупоров) вполне закономерно снижается их кажущаяся и истинная плотность (см. табл. 2) и, соответственно, прочность. Истинная плотность корундовых изделий до и после усталостных испытаний приведена ниже:

Число термоциклов.....	0	5	10	15
Истинная плотность, г/см ^{3*} , изделий:				
КГ-98.....	3,75	3,85	3,16	3,52
КСП-96.....	3,87	3,71	3,22	3,47
КС-95.....	3,90	3,62	3,71	3,50

* Рассчитана по формуле ρ_{ист} = (100·ρ_{каж})/(100 - П_{отк}).

ПЕРИКЛАЗОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура периклазовых изделий до и после усталостных испытаний показана на рис. 3 и 4, их показатели структуры приведены ниже:

Число термоциклов.....	0	5	10	15
Преобладающий размер, мкм:				
кристаллов периклаза	40–60	50–80	60–90	100–130
закрытых пор.....	30–50	60–90	70–100	90–150

Из рис. 3, 4 видно, что:

– в ходе усталостных термоциклических испытаний структура периклазовых изделий

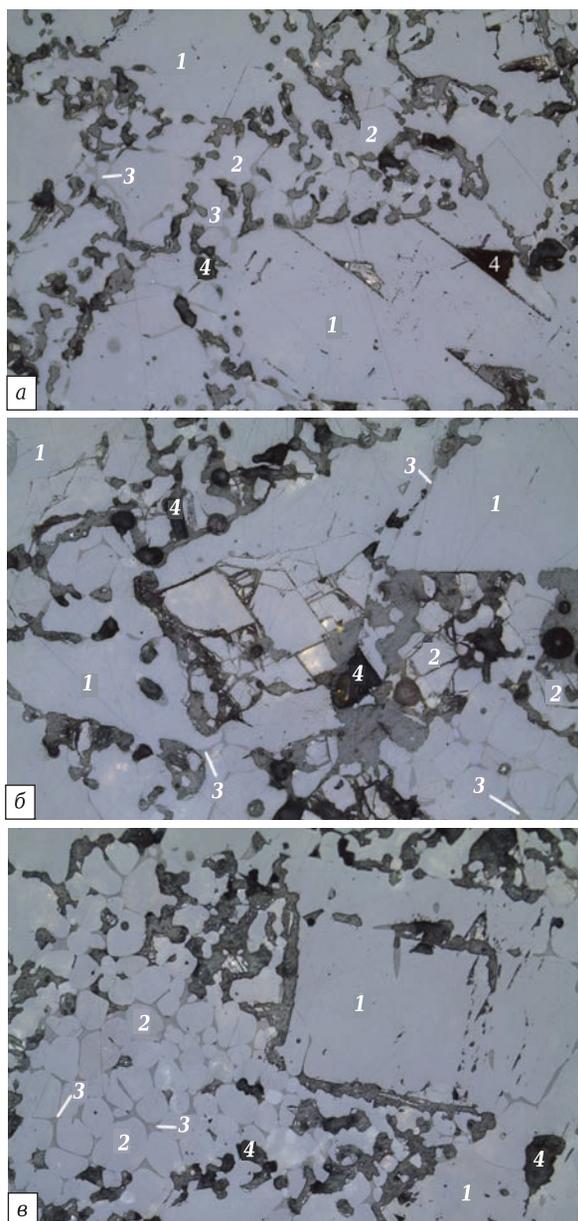


Рис. 3. Микроструктура изделия ППЛУ-98 до (а) и после 5 (б) и 10 (в) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавленного периклаза (заполнитель); 2 — тонкие зерна периклаза в матрице; 3 — силикаты; 4 — поры. × 180

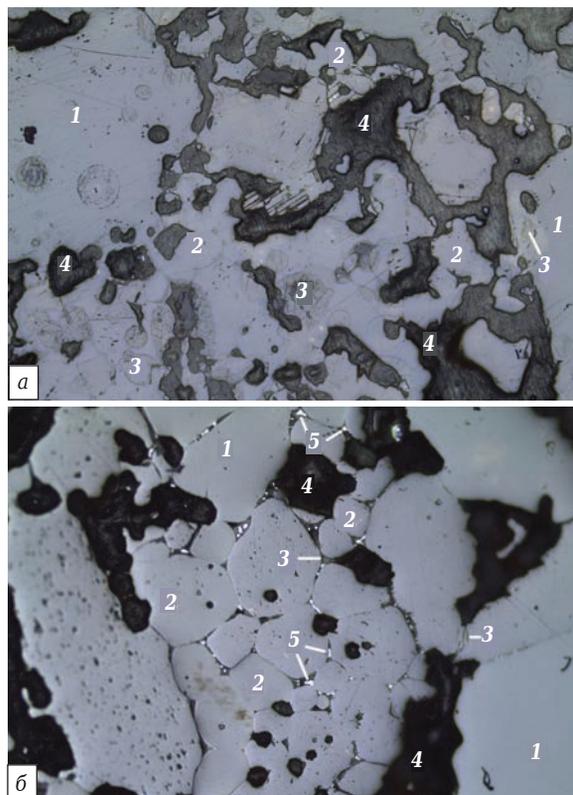


Рис. 4. Микроструктура изделия ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 до (а) и после 10 (б) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавленного периклаза (заполнитель); 2 — тонкие зерна периклаза в матрице; 3 — силикаты; 4 — поры; 5 — кубический ZrO_2 (белый блестящий). × 180

изменяется в очень незначительной степени, в основном за счет процессов собирательной рекристаллизации мелких кристаллов периклаза и коалесценции пор в матрице;

– в процессе перекристаллизации силикатные фазы концентрируются по границам зерен периклаза и в порах;

– диоксид циркония (см. рис. 4) из покрытия мигрирует в объем изделия с образованием самостоятельной фазы в межзеренном пространстве и, по-видимому, твердых растворов с силикатами и, возможно, периклаза. Количество самостоятельной фазы кубического ZrO_2 в изделии после 10 термоциклов оценивается 0,3–0,5 мас. %. Растворением ZrO_2 в структуре периклаза, по-видимому, и объясняется улучшение физико-химических и теплотехнических свойств периклазовых изделий с покрытием из ZrO_2 .

ЦИРКОНИЕВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура циркониевых изделий после усталостных испытаний (рис. 5) заметно изменяется. Если исходная структура (см. рис. 5, а) представлена крупными и мелкими кристаллами бадделеита и матрицей из гидратированного моноалюмината бария $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в количе-

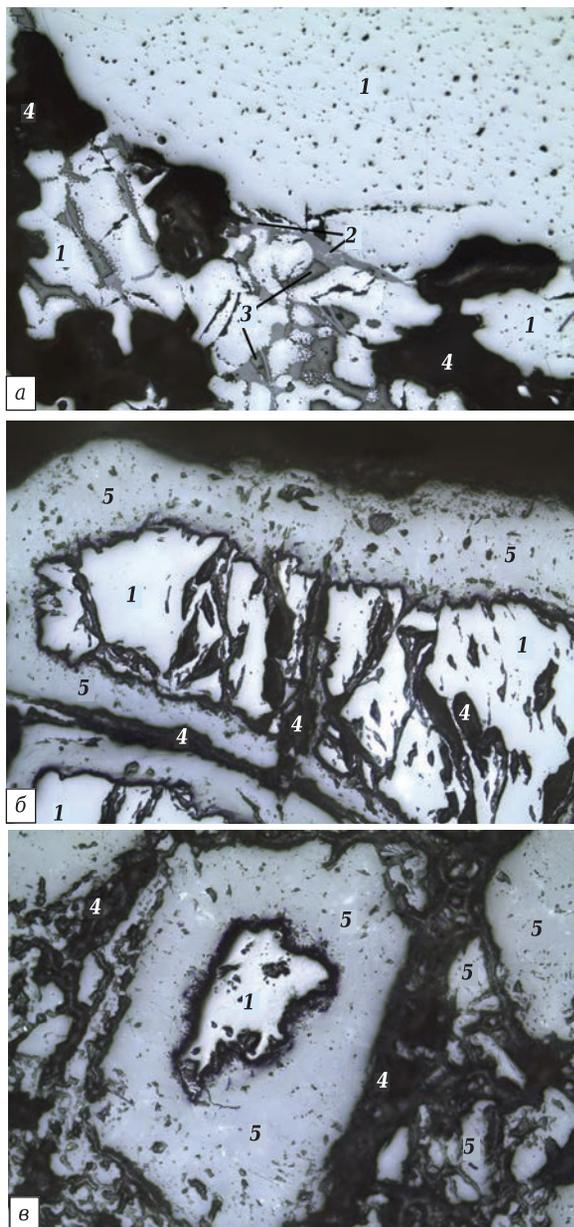


Рис. 5. Микроструктура изделия ЦГБ до (а) и после 5 (б) и 15 (в) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавленного бадделеита; 2 — $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4 — поры; 5 — $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2$. $\times 180$

стве 10–12 %, то в процессе испытаний (эксплуатации) происходят дегидратация цементных фаз (гидроалюминатов бария) до появления

безводных алюминатов типа $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и реакционное перерождение бадделеита с поверхности как тонких, так и крупных зерен по возможным реакциям: $\text{BaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{R}_2\text{O})_m \cdot (\text{ZrO}_2)_n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$. В результате такого перерождения после 10 термоциклов в системе остается не более 20 % исходного бадделеита.

После 15 термоциклов (см. рис. 5, в) в системе остается не более 5 % бадделеита. Заполнитель перерождается в щелочные (или щелочноземельные) цирконаты $\text{R}_2\text{O}(\text{RO}) \cdot \text{ZrO}_2$, а матрица — в твердые растворы типа $(\text{R}_2\text{O})_m \cdot (\text{BaO})_n \cdot \text{ZrO}_2$. В результате процессов перерождения структура изделий существенно разрыхляется, что и обуславливает повышение $P_{\text{отк}}$ изделий от 13 до 26 % и снижение $\sigma_{\text{сж}}$ от 38 до 12 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных термоциклических испытаний установлено следующее.

1. Наиболее устойчивыми к циклическим переменным термическим нагрузкам являются периклазовые изделия из плавленных порошков с покрытием из ZrO_2 . Такие изделия практически не разупрочняются и не разрыхляются даже после 15 термоциклов.

2. В процессе термоциклических испытаний структура корундовых изделий существенно деградирует за счет процессов перекристаллизации и образования новых фаз, а структура циркониевых бетонных изделий — за счет процессов реакционного перерождения бадделеита.

3. Для организации футеровки и теплообменных насадок испытательных стендов, эксплуатирующихся в условиях переменных термических нагрузок в импульсных поршневых установках, рекомендуются изделия из плавленных периклазовых порошков, модифицированных ZrO_2 . ■

Получено 13.09.18

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,

В. А. Перепелицын, Р. В. Дзержинский, 2019 г.