

Фёдоров Тимофей Максимович, аспирант, 1 курс кафедры
Железнодорожный путь и строительство Приволжский государственный
университет путей сообщения, г. Самара

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ШТУЧНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Аннотация: В статье обоснован комплексный подход к повышению долговечности футеровок промышленных тепловых агрегатов, направленный на устранение принципиального недостатка традиционных облицовок – слабости кладочных швов. Проанализированы взаимосвязанные пути модификации: 1) для штучных огнеупоров – управление микроструктурой и фазовым составом для повышения стойкости к окислительным, восстановительным, шлаковым воздействиям и термоудару; 2) для кладочных материалов – замена инертных глинистых систем на составы с высокоактивными техногенными микронаполнителями и химическими связующими (фосфатными, жидкостекольными). Показано, что такие растворы обеспечивают высокую адгезию, термохимическую совместимость с огнеупором и формируют монолитный, долговечный конгломерат. Сделан вывод о необходимости проектирования футеровки как единой функционально градиентной системы «кирпич-раствор», где шов не является слабым звеном.

Annotation: The article substantiates an integrated approach to improving the durability of linings of industrial thermal units, aimed at eliminating the fundamental disadvantage of traditional linings – the weakness of masonry joints. Interrelated modification paths are analyzed: 1) for individual refractories – microstructure and phase composition control to increase resistance to oxidative, reducing, slag effects and thermal shock; 2) for masonry materials – replacement of inert clay systems with compositions with highly active technogenic micro-fillers and chemical binders (phosphate, liquid glass). It is shown that such solutions provide high adhesion, thermochemical compatibility with refractory and form a

monolithic, durable conglomerate. It is concluded that it is necessary to design the lining as a single functionally gradient "brick-mortar" system, where the seam is not a weak link.

Ключевые слова: футеровка, долговечность, штучные огнеупоры, кладочный раствор, структурная модификация, микроструктура, фазовый состав, техногенные добавки, химические связующие, монолитность.

Keywords: lining, durability, piece refractories, masonry mortar, structural modification, microstructure, phase composition, man-made additives, chemical binders, solidity.

Введение

Долговечность футеровки промышленных тепловых агрегатов определяется не только стойкостью штучных огнеупорных изделий, но и целостностью всей конструкции, где кладочные швы зачастую являются критически слабым звеном. Разрушение традиционных шамотных и других футеровок, независимо от наличия агрессивной среды, как правило, инициируется именно в швах. Расплавы металлов, шлаков, флюсов и агрессивные газы активно проникают по швам, ускоряя коррозию и выводя из строя облицовку задолго до исчерпания ресурса самого кирпича. Таким образом, задача повышения стойкости футеровок носит комплексный характер и требует одновременного решения двух взаимосвязанных проблем:

Повышение физико-химических и термомеханических свойств самого штучного огнеупора за счет управления его микроструктурой и фазовым составом.

Разработка высокоадгезионных, термостойких и химически стойких кладочных растворов и мертелей, способных образовать с огнеупором монолитный, долговечный конгломерат.

Целью исследования является анализ методов структурной модификации как штучных огнеупоров, так и кладочных материалов,

направленных на ликвидацию «слабого звена» в виде швов и создание гомогенной по свойствам футеровочной конструкции.

Основная часть

1. Структурная модификация штучных огнеупоров как основы футеровки.

Модификация направлена на придание материалу специфических свойств, необходимых для сопротивления основным видам коррозии в заданных условиях.

Повышение окалинотойкости (для печей с окислительной средой): Ключевым фактором является минимизация открытой пористости для предотвращения капиллярного всасывания расплавов оксидов железа. Наиболее эффективны плотные плавленолистые огнеупоры на основе корунда (Al_2O_3) или бакоровой ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) композиции с пористостью менее 3% [8, 9]. Введение ZrO_2 , подверженного мартенситному превращению, также способствует повышению трещиностойкости материала [7].

Повышение стойкости в восстановительных и углеродсодержащих средах: Требуется максимальное снижение содержания оксидов переменной валентности (Fe_2O_3 , SiO_2), выступающих катализаторами разрушительного осаждения сажистого углерода. Применяются высокочистые корундовые (>99% Al_2O_3) и карбидкремниевые (SiC) огнеупоры [4, 9]. Последние, будучи бескислородными соединениями, химически инертны к CO и H_2 .

Повышение термостойкости: Достигается созданием управляемой микроструктуры. Введение в матрицу дисперсных частиц с иным коэффициентом термического расширения (например, ZrO_2 в корунд или SiC в муллит) генерирует сеть микротрещин, эффективно рассеивающих энергию развивающейся макротрещины и повышающих работу разрушения [1, 5].

Повышение стойкости к шлакам и расплавам металлов: Обеспечивается подбором химически совместимого фазового состава. Для контакта с кислыми шлаками применяют основные огнеупоры (магнезитовые), с основными – кремнеземистые. Для работы с расплавленным

алюминием, восстанавливающим SiO_2 , необходимы высокоглиноземистые материалы с минимальным содержанием свободного кремнезема (муллитокорундовые с $\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$) [4, 9].

2. Модификация кладочных растворов и мертелей как ключ к монолитности футеровки.

Традиционные шамотно-глинистые растворы на основе огнеупорной глины и шамотного песка имеют принципиальные недостатки: низкую начальную адгезионную прочность, необходимость высокотемпературного спекания для набора прочности (часто недостижимую в условиях эксплуатации) и, как следствие, склонность к растрескиванию и выкрашиванию из швов при термоциклировании [2, 9].

Современные подходы к модификации растворов направлены на создание материалов, твердеющих и набирающих прочность в условиях, соответствующих реальной эксплуатации футеровки.

Использование высокоактивных тонкомолотых добавок и микронаполнителей: Замена инертного шамотного песка тонкомолотыми компонентами с высокой дисперсностью и химической активностью позволяет радикально повысить качество матрицы раствора. Применяются:

Отработанные алюмохромистые катализаторы (ИМ-2201): Содержат высокорекреационные оксиды Al_2O_3 и Cr_2O_3 , которые при нагреве взаимодействуют с компонентами вяжущего, формируя прочную мелкокристаллическую структуру [9].

Глиноземистые и алюмосиликатные шламы: Наноразмерные техногенные продукты, обладающие высокой адсорбционной способностью и пластифицирующим действием. Они повышают плотность упаковки частиц в растворе, снижают водопотребность и участвуют в структурообразовании при нагреве.

Микрокремнезем (SiO_2): За счет пуццолановой активности и уплотняющего эффекта значительно увеличивает прочность и химическую стойкость матрицы [1].

Переход к химическим и высокотермичным связующим: Отказ от низкотемпературных глинистых связок в пользу материалов, обеспечивающих высокую прочность при средних и высоких температурах.

Фосфатные связующие (на основе ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , алюмофосфатов): Обеспечивают холодное схватывание и высокую адгезию к огнеупорам. При нагреве образуют тугоплавкие фосфатные фазы, обеспечивающие сохранение и рост прочности. Позволяют вводить в состав широкий спектр тонкомолотых отходов (огарки, шлаки) [3, 11, 12, 13].

Жидкостекольные связующие (силикат-глыба): В композиции с химическими отвердителями (кремнефтористый натрий, самораспадающиеся феррохромовые шлаки) позволяют получать растворы, твердеющие при температурах 100-150°C. Образуют прочный силикатный конгломерат, стойкий к кислым средам [8, 9].

Высокоглиноземистые цементы: Используются для жаростойких растворов, контактирующих с высокими температурами. Их преимущество – отсутствие свободного CaO , деструктивно гидратирующегося при термоциклировании.

Создание композиций с регулируемыми свойствами: Ключевой принцип – обеспечение термической и химической совместимости раствора с материалом огнеупорного изделия. Коэффициент термического расширения (КТР) раствора должен быть максимально приближен к КТР кирпича для минимизации напряжений в контактной зоне. Этого достигают, используя в составе раствора тонкомолотую фракцию того же материала, из которого изготовлен огнеупор [4, 7].

Заключение

Повышение долговечности футеровок промышленных печей невозможно без комплексного подхода, рассматривающего штучный огнеупор и кладочный раствор как единую, функционально градиентную систему.

Структурная модификация огнеупоров (плавление, уплотнение, введение упрочняющих фаз, очистка от примесей) направлена на максимальное повышение их собственного сопротивления внешним агрессивным факторам.

Коренная модернизация кладочных материалов путем замены пассивных глинистых составляющих на активные тонкомолотые техногенные добавки и переход к химическим (фосфатным, жидкостекольным) или высокотермичным (глиноземистым) связующим позволяет создать шов, который не является «слабым звеном». Такой шов при твердении и нагреве формирует прочный, часто химически стойкий конгломерат, обеспечивающий высокую адгезию к кирпичу и близкий к нему уровень термомеханических свойств.

Таким образом, современные тенденции в огнеупорном материаловедении смещаются от изолированного совершенствования кирпича к проектированию интегрированных футеровочных систем «кирпич-раствор».

Список использованных источников:

1. Будников П.П. Технология керамики и огнеупоров. – М.: Стройиздат, 1972. – 560 с.
2. ГОСТ 6137-97. Мертели огнеупорные. Общие технические условия.
3. Дибров Г.Д. Фосфатные связки и покрытия в огнеупорной технике. – М.: Metallurgy, 1971. – 176 с.
4. Карклит Д., Ли Д. Огнеупорные материалы: производство и применение. – М.: Metallurgy, 1989. – 312 с.
5. Кингери У.Д., Боуэн Г.К., Улхэм Д.Р. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. – 460 с.
6. Ротман М.Ф. Корундовые и циркониевые огнеупоры. – М.: Metallurgy, 1985. – 184 с.

7. Современные проблемы огнеупорного материаловедения / Под ред. В.Г. Бабалюка. – Днепропетровск: Системные технологии, 2010. – 320 с.
8. Тарасова А.П., Некрасов К.Д. Жаростойкие бетоны и растворы на химических связующих. – М.: Стройиздат, 1978. – 144 с.
9. Хлыстов А.И. Жаростойкие бетоны на основе отходов промышленности Самарской области: монография. – Самара: АСИ СамГТУ, 2016. – 134 с. (Анализ разрушения швов, составы растворов).
10. Хлыстов, А. И. О службе шамотных огнеупоров в футеровке керамзитообжигательных печей / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 41-44. – EDN MWMWTR.
11. Хлыстов, А. И. Подбор составов фосфатных связующих, применяемых в качестве модификаторов структур жаростойких композитов / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика : Материалы 60-й Юбилейной региональной научно-технической конференции, Самара, 14–18 апреля 2003 года / Самарская государственная архитектурно-строительная академия; под редакцией: Чумаченко Н.Г.. Том 1. – Самара: Общество с ограниченной ответственностью "Офорт", 2003. – С. 109-112. – EDN YIAERB.
12. Хлыстов, А. И. Структурное модифицирование жаростойких композитов растворами фосфатов / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика : Материалы региональной 59-й научно-технической конференции, Самара, 08–12 апреля 2002 года / Самарская государственная архитектурно-строительная академия; под редакцией Чумаченко Н.Г.. Том 1. – Самара: Типография ООО "Книга", 2002. – С. 157-159. – EDN ZOSXGD.
13. Шпирько Н.В., Дибров Г.Д. Применение фосфатных связок для упрочнения огнеупорных футеровок // Огнеупоры. – 1985. – № 5. – С. 45-48.

Literature:

1. Budnikov, P.P. (1972). Technology of Ceramics and Refractories. Moscow: Stroyizdat. 560 p.
2. GOST 6137-97. Refractory Mortars. General Specifications.
3. Dibrov, G.D. (1971). Phosphate Binders and Coatings in Refractory Engineering. Moscow: Metallurgiya. 176 p.
4. Karklit, D., & Lee, D. (1989). Refractory Materials: Production and Application. Moscow: Metallurgiya. 312 p.
5. Kingery, W.D., Bowen, H.K., & Uhlmann, D.R. (1967). Introduction to Ceramics. Moscow: Stroyizdat. 460 p. (Translation of the original English edition).
6. Rotman, M.F. (1985). Corundum and Zirconia Refractories. Moscow: Metallurgiya. 184 p.
7. Babalyuk, V.G. (Ed.). (2010). Contemporary Problems of Refractory Materials Science. Dnipropetrovsk: System Technologies. 320 p.
8. Tarasova, A.P., & Nekrasov, K.D. (1978). Heat-Resistant Concretes and Mortars on Chemical Binders. Moscow: Stroyizdat. 144 p.
9. Khlystov, A.I. (2016). Heat-Resistant Concretes Based on Industrial Waste of the Samara Region: A Monograph. Samara: ASI SamSTU. 134 p. (Analysis of joint destruction, mortar compositions).
10. Khlystov, A. I., & Sokolova, S. V. (2007). On the Service Life of Chamotte Refractories in the Lining of Claydite-Kilns. Refractories and Technical Ceramics, (5), 41-44. EDN MWMWTR.
11. Khlystov, A. I., & Sokolova, S. V. (2003). Selection of Phosphate Binder Compositions Used as Modifiers for the Structure of Heat-Resistant Composites. In N.G. Chumachenko (Ed.), Actual Problems in Construction and Architecture. Education. Science. Practice: Proceedings of the 60th Anniversary Regional Scientific and Technical Conference, Samara, April 14–18, 2003 (Vol. 1, pp. 109-112). Samara: OOO "Ofort". EDN YIAERB.

12. Khlystov, A. I., & Sokolova, S. V. (2002). Structural Modification of Heat-Resistant Composites with Phosphate Solutions. In N.G. Chumachenko (Ed.), *Actual Problems in Construction and Architecture*. Education. Science. Practice: Proceedings of the 59th Regional Scientific and Technical Conference, Samara, April 08–12, 2002 (Vol. 1, pp. 157-159). Samara: Tipografiya OOO "Kniga". EDN ZOSXGD.
13. Shpyrko, N.V., & Dibrov, G.D. (1985). Application of Phosphate Binders for Strengthening Refractory Linings. *Refractories*, (5), 45-48.