

Эрозия электродных материалов из магнезиохромита, обеспечивающих съём тока при температуре 1500°C и скорости потока продуктов сгорания 750 м/с

Римгаудас Абрайтис,

Эгидиус Блажявичюс,

Дарюс Абрайтис

*Институт архитектуры и
строительства Каунасского
технологического университета,
ул. Тунелё, 60,
LT-44405 Каунас, Литва
Эл. почта: rimgaudas.abraitis@asi.lt*

Рассмотрены особенности эрозионного износа магнезиохромитовых электродов при нагружении их электрическим током. Эффективность и работоспособность таких материалов в значительной степени зависят от их рабочих характеристик и применения их в виде электродов, обеспечивающих съём тока с поверхностей омываемых высокотемпературным ионизированным газовым потоком продуктов сгорания. Выполненные экспериментальные исследования по электрической нагрузке эродирующих горячих поверхностей магнезиохромита показали разные потери массы материала как на катодных, так и на анодных поверхностях. Катодная эрозия обусловлена испарением материала при интенсивном нагреве в основании дугового столба. Эрозия материала вызвана неравномерной температурой в основании дуги, а также их временем нахождения на каком-либо месте. Время пребывания электрической дуги на одном месте эродирующей поверхности значительно увеличивает эрозию магнезиохромита, особенно вниз по потоку на электродных краях. При плотности электрического тока выше 80 мА/см² численные значения разрушения электродов заметно различаются.

Ключевые слова: эрозия, электроды, электрическая дуга, продукты сгорания, эродирующая поверхность, структурные изменения, магнезиохромит

1. ВВЕДЕНИЕ

При высоких температурах в скоростных потоках продуктов сгорания эрозионная стойкость керамики и огнеупоров вызывает определенный интерес. Взаимодействие потока с эродирующей поверхностью не только ведет к разрушению и потере массы материала, но и вызывает изменения в структуре материала. Изменившиеся условия электрической нагрузки на отдельные участки эродирующей поверхности, над которой движется высокотемпературный поток, приводит к её заметному разрушению, особенно в определенных местах соприкосновения дугового столба с эродирующей поверхностью магнезиохромита [1, 2]. Цель данного исследования – определить эрозионную стойкость магнезиохромита, применяемого в виде электродов в высокотемпературном потоке продуктов сгорания [10].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на образцах из магнезиохромита. Синтезирование материала осуществлено по опытным данным предыдущих исследований на основе расчётов и изучения всех процессов, протекающих как в компонентах или составных частях, так и в массе материала. Особое внимание

уделялось завершённости диффузионных процессов в условиях полного протекания синтеза. Использовалась установка эрозионных испытаний, описанная в работах [3, 4].

Для создания эрозионностойкого материала, работающего в высокотемпературном потоке продуктов сгорания с температурами выше 1500°C, необходимо было изготовить составляющие как MgO, так и Cr₂O₃, изучить все процессы, протекающие при синтезе магнезиохромита. В системе MgO–Cr₂O₃ имеется одно соединение магнезиохромита с температурой плавления ~2400°C. Следует подчеркнуть, что в системе периклаз–хромит образуются сложные соединения, так называемые вторичные шпинелиды. Силикаты кальция оказывают наиболее отрицательное влияние на огнеупорность материала, поэтому примеси SiO₂ и CaO удалялись как нежелательные, также, как и магнезиохромит, который разлагается при 1750°C.

В тройной системе свободных окислов MgO–Fe₂O₃–Cr₂O₃ в интервале 600–800°C одновременно образуются магнезиоферрит и магнезиохромит (хромшпинелид), которые в окислительной среде при ~1425°C образуют непрерывный ряд твердых растворов с переменной степенью обращенности структуры. При избытке в системе MgO в окислительной среде, начиная с 1200°C–1300°C, происходит растворение магнезиохромита (хромшпинелида) в периклазе. Образовавшиеся твердые растворы представляют

собой магнезиовюстит (имеющий решётку MgO), в котором катионы Mg^{2+} замещены катионами Cr^{2+} . При охлаждении из-за уменьшения растворимости твердые растворы распадаются, а окислы осаждаются в виде магнезиевых шпинелей, называемых вторичным шпинелидом [1, 5, 6].

Для полного синтеза материала составные части последнего изготавливались по технологиям, обеспечивающим желаемый состав, чистоту и дисперсность продукта. При изготовлении огнеупорной системы $Mg-MgCr_2O_4$ пористость снижается, прочность и эрозионная стойкость повышается в тех случаях, когда шпинелид синтезирован при минимальной температуре, но в условиях полного процесса синтеза.

Образцы для исследования изготавливались по методикам, созданным авторами и описанным в литературных источниках [7, 8]. Испытания образцов проводили на основе, состоящей из камеры сгорания и двух идентичных систем для подачи горючего (пропан-бутан) и окислителя (кислород). Системы подачи состояли из рамп баллонов, линии подач регулирующих и измерительных устройств газов. При максимальном режиме установки температура потока достигала $2700^\circ C$, скорость высокотемпературного газового потока (отверстие истечения потока 8×8 мм) достигала 830 м/с. Универсальность установки заключалась в том, что при необходимости исследовать неродственный материал менялся только экспериментальный канал.

Образцы из созданного материала на основе магнезиохромита размещались в экспериментальном канале, который прикреплен к переднему фланцу камеры сгорания через высокотемпературный разъемный фланец. Корпус канала выполнен из жаростойкой стали. Пространство между образцами и корпусом заполнено набивной массой из изоляционного материала в виде Al_2O_3 . Набивку сушили при температуре $800^\circ C$ и прогревали – при $1800^\circ C$. В середине (по длине) экспериментального канала сверлилось отверстие диаметром 3 мм для определения температуры внутренней поверхности образца оптическим прибором ОП-76.

Во избежание нарушения испытываемого материала от термического удара были предусмотрены предварительный подогрев образцов и их последующее медленное охлаждение после испытаний. Температуру газового потока измеряли методом обращения спектральных линий натрия, используя монохроматор УМ-2. Скорость потока определяли расчетным путем. Отверстие, по которой истекал высокотемпературный поток продуктов сгорания, составляло 8×8 мм. Температуру поверхности образца измеряли через кварцевое окно. Опытным путем установлено, что газовый поток прозрачен (для принятой толщины) по отношению к радиации поверхности образца, в то время как на поглощение кварцевым стеклом вводилась температурная поправка на $12-28^\circ C$, в зависимости от температуры стенки образца.

Для ввода в поток ионизатора в виде спиртового раствора КОН было изготовлено приспособление, состоявшее из двух одинаковых сосудов. В одном из них содержалась жидкость с КОН, а в другом – без КОН. Давление в этих сосудах создавалось инертным газом из баллона. Жидкость с КОН или без него под давлением поступала к переключателю и попадала в магистраль, в которой проходила через рота-

метр, фильтры грубой и тонкой очистки. Потом жидкость поступала в газовод камеры сгорания, в середину факела и там сгорала.

Эрозионную стойкость магнезиохромита определяли по потере массы образца (г), рассчитанной на единицу эродирующей поверхности (m^2), за единицу времени (с). Экспериментальный образец составлялся из двух пластинок, длиной – 30 мм, шириной – 28 мм, толщиной – 8 мм и отделенных друг от друга на расстоянии 8 мм. Между пластинками вставлялись бруски квадратного сечения 8×8 мм, изготовленные из изоляторов Al_2O_3 . Таким образом, одна из пластинок служила катодом, другая – анодом. Между брусками на расстоянии 8 мм образовался канал, по которому протекал высокотемпературный поток продуктов сгорания. Удельная электропроводность экспериментальных образцов измерялась прибором П5-1 и регистрировалась самописцем Н-37.

Удельная электропроводность потока продуктов сгорания измерялась зондовым методом, используя двухзондовый канал и ВЧ колебательный контур. Сжигалась пропан-бутановая смесь в кислороде, в интервале температур от 800 до $2000^\circ C$, при коэффициенте избытка окислителя от 0,9 до 1,1, как без ионизатора потока, так и с ионизатором потока КОН, в концентрациях от 1,0 до 1,5% по массе продуктов сгорания.

Полученные результаты измерения относятся к пяти циклам измерений, проведенных непосредственно один за другим. Электропроводность потока продуктов сгорания с ионизаторами потока без ионизатора значительно различаются. Если с ионизатором 1%-ным калием (по массе продуктов сгорания) при температуре $1500^\circ C$ удельная электропроводность составляла $0,67 \cdot 10^{-1}$ сим $\cdot m^{-1}$, то без ионизатора при тех же условиях – лишь $0,1 \cdot 10^{-1}$ сим $\cdot m^{-1}$.

Проведенные эрозионные десятичасовые испытания показали основную картину процесса разрушения, значения потерь массы материала установились на определенном уровне, поэтому опубликование данных исследования считается целесообразным.

Испытания показали, что электрический ток, протекающий через образцы при эрозионных опытах, существенно влияет на скорость эрозии (рис. 1). Образцы нагружались по схеме, когда выпрямленный ток поступал из одного образца в другой через высокотемпературный поток продуктов сгорания (толщиной 8 мм). Плотность тока составляла до 50 мА/см².

Скорость эрозии при различной полярности тока сильно различается. Это свидетельствует о различных процессах: активации или замораживании реакций, протекающих на эродирующей поверхности материалов, обусловленных наличием электрических полей и массопереноса. Скорость эрозии анода на втором и третьем часе испытания определяет увеличение потерь массы материала m_3 до $0,15-0,16$ г/м²с. При продолжении испытания с 4 до 10 часов потери массы материала m_3 постепенно снижаются с $0,105$ до $0,056$ г/м²с (см. рис. 1, кривая 2). Установлено, что под воздействием электрического тока образуется плотная поверхностная защитная пленка. Видимо, на поверхности сокращение потерь массы материала связано с появлением на эродирующей поверхности

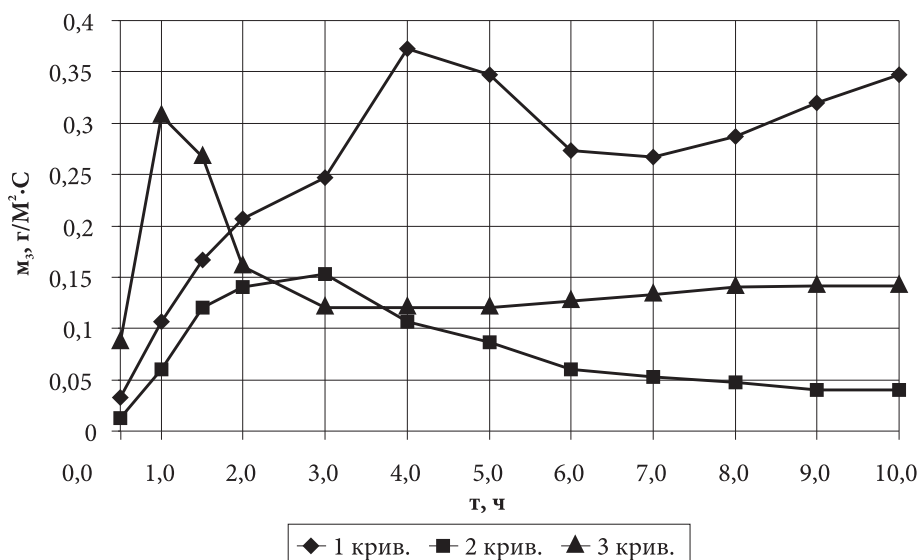


Рис. 1. Скорость эрозии (m_3) магнезиохромита в высокотемпературном потоке продуктов сгорания, ионизированном 1%-ным калием (по массе продуктов сгорания), в зависимости от продолжительности испытания до 10 ч. $T_{ст}$ – 1500°C; u – 750 м/с.
1 – на катоде; 2 – на аноде; 3 – нейтральный; $T_{ст}$ – температура стенки образца; u – скорость потока



Рис. 2. Эрозиты, образовавшиеся на эродирующей поверхности магнезиохромита, испытанного в высокотемпературном потоке продуктов сгорания, ионизированном 1%-ным калием (по массе продуктов сгорания), при $T_{ст}$ – 1500°C; u – 750 м/с; поверхность катода; продолжительность испытания – 10 ч; движение потока: слева направо. Увеличение 105 \times

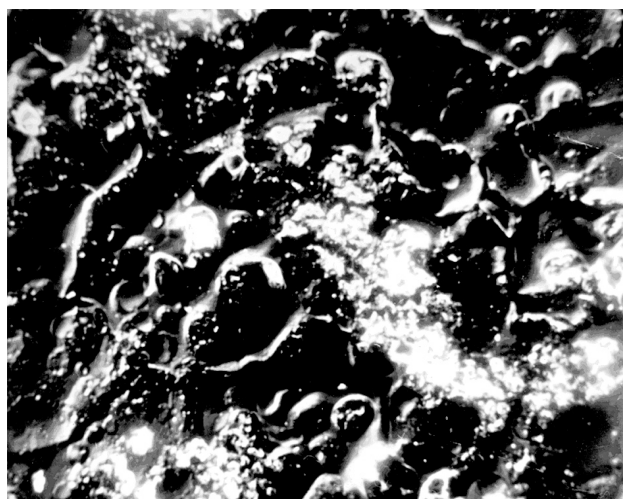


Рис. 3. Поверхность катода магнезиохромита, испытанного в высокотемпературном потоке продуктов сгорания, без ионизатора в течение 10 ч при $T_{ст}$ – 1500°C; u – 750 м/с. Увеличение 37 \times

защитной пленки. В то же время скорость эрозии катода постепенно (до 4 часов испытания) повышается до 0,385 г/м²·с. При продолжении испытания с 4 до 7 часов наблюдается некоторый спад эрозии с 0,385 до 0,261 г/м²·с. В дальнейшем (на десятом часу испытания) скорость эрозии катода постепенно растет с 0,261 до 0,318 г/м²·с (см. рис. 1, кривая 1). До 1,5 часа испытания скорости эрозии катода свойственны меньшие потери, чем у нейтрального образца (см. рис. 1, кривая 3). Необходимо подчеркнуть, что нейтральный образец показал характерную временную зависимость скорости эрозии керамических и огнеупорных материалов.

Установлено, что у созданного магнезиохромита эрозивные свойства не изменяются с вводом в поток продуктов сгорания ионизатора в виде присадки 1%-ного калия по массе продуктов сгорания. Агрессивная калиевая присадка, присутствующая в высокотемпературном потоке продуктов сгорания, не влияет на скорость эрозии материала.

Изучение эрозитов, образовавшихся на разрушаемой поверхности материала, показало [2–4], что их глубина зависит от полярности образца. Если катод эродирует примерно в два раза быстрее, то эрозиты по своему объему различаются примерно в два раза.

Вид эродирующей поверхности магнезиохромита, над которой самоустанавливался электрический дуговой столб, показан на рис. 2. Более длительное время пребывания электрического дугового столба на одном месте вызывало более сильное разрушение эродирующей поверхности с локальным оплавлением поверхности материала.

Эродирующая поверхность материала покрыта эрозитами, внутри которых видны круглые шарообразные выступы (рис. 3). Скорее всего, это места присоединения дугового столба к эродирующей поверхности. Более глубокие эрозиты, часто встречающиеся на поверхности, – это поверхностные образования с неровным дном и расплавленной зоной присоединения потока в теле эрозита. Для охвата площади

Таблица 1. Состав элементов образца магнезиохромита, испытанного в высокотемпературном потоке продуктов сгорания ионизированного газа при $T_{ст} = 1500^{\circ}\text{C}$, $u = 750$ м/с, в течение 10 ч. (Электронный микроскоп SEM-LEO, EVO 50(UK) с дисперсионным спектрометром EDS.)

Место определения	Элементы материала, в массовых %							
	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr
Spectrum 1	48,59	25,60	2,48	3,37	2,09	0,51	0,79	16,57
Spectrum 2	28,56	25,74	5,87	2,38	1,32	–	0,31	35,80

Таблица 2. Равновесный состав продуктов сгорания пропан-кислородной смеси при коэффициенте избытка окислителя $\alpha_{\text{н}} = 1,0$ и абсолютном давлении 1 бар ($0,1$ Мн/м²) [9]

$T_{\text{пор}}, ^{\circ}\text{C}$	Состав продуктов сгорания, в объемных %							
	CO ₂	CO	H ₂ O	O ₂	H ₂	H	OH	O
1427	0,429	0,0011	0,5686	0,0007	0,0004	–	0,0002	–
1527	0,4274	0,0023	0,5676	0,0014	0,0008	–	0,0005	–
1627	0,4246	0,0045	0,5658	0,0027	0,0014	–	0,0010	–
1727	0,4199	0,0080	0,5630	0,0047	0,0023	0,0001	0,0019	–
1827	0,4126	0,0136	0,5586	0,0078	0,0037	0,0002	0,0034	0,0001

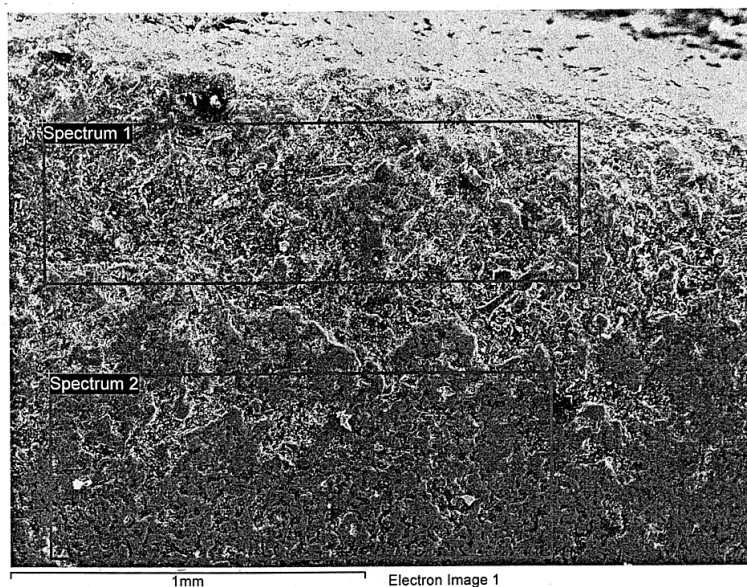


Рис. 4. Микроструктура магнезиохромита, испытанного в высокотемпературном потоке продуктов сгорания, ионизированном 1%-ным калием (по массе продуктов сгорания), при $T_{ст} = 1500^{\circ}\text{C}$; $u = 750$ м/с, в течение 10 ч

эродирующей поверхности побольше использовано увеличение 37^{\times} , применяя микроскоп МБС-10.

Структурные исследования в течение 10 ч испытанных в потоке образцов показали, что в структуре магнезиохромита появилось значительное количество углерода. Он образовался как в поверхностном, так и в более глубоких слоях материала. В более глубоких слоях магнезиохромита на глубине ниже 1 мм содержание углерода составляет лишь 28,56%, в то же время как в поверхностном слое его содержание достигает 48,59%. Диффузия калия из высокотемпературного ионизированного газового потока в материал менее выражена. Калий выявлен только в поверхностном слое материала и составляет 0,51%. Микроструктура в сколе образца показана на рис. 4. Данные анализа элементов испытанного образца магнезиохромита представлены в табл. 1.

Следует отметить, что при сжигании пропан-бутана в высокотемпературном потоке продуктов сгорания в кислороде некоторые составные части продуктов сгорания, содержащие углерод, из потока переходят в испытываемые образцы.

Структура скола испытанного образца представлена на рис. 4. В верхней части рисунка показана эродирующая поверхность образца. Распределение элементов состава мате-

риала по глубине значительно различается. Если на эродирующей поверхности материала (Spectrum 1) имеется большое количество углерода (48,59%), то в более глубоких слоях материала хорошо сохраняются Mg (5,87%), и Cr (16,57%).

Таким образом, высокотемпературные продукты сгорания представляют собой диссоциированную газовую смесь, находящуюся в химическом и энергетическом равновесии при соответствующей температуре и давлении. Ввиду того, что во время эксперимента тепло на поверхность эродирующего материала поступает из высокотемпературного газового потока и передается в образцы, а потом и далее – в экспериментальный канал, температура стенки образца ($T_{ст}$) бывает ниже температуры потолка ($T_{\text{пор}}$) на 150–160 $^{\circ}\text{C}$.

3. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что скорость эрозии существенно зависит от полярности исследуемого электрода. После установившегося процесса эрозионного разрушения, в десятом часу испытания, катод эродирует быстрее анода больше шести раз.

2. При воздействии высокотемпературного газового потока в течение 1,5 часа быстрее других эродирует нейтральный

образец. Эрозия катода достигает максимальной скорости под воздействием потока через 4 часа, а анода – через 2,5 часа.

3. На всех эродирующих поверхностях – анодной, катодной и нейтральной – наблюдается процесс формирования эрозитов. Длительность их образования и развития зависит от целого ряда поверхностных явлений, связанных с полярностью электрического тока.

Поступило 25.05.2007

Принято 28.01.2008

Литература

1. Химическая технология керамики. Под ред. Н. Я. Гузмана. Москва: Стройматериалы, 2003. 494 с.
2. Abraitis R., Abraitis D. An Original $MgCr_2O_4$ – based Erosion – Resistant Material with Temperature Ranges of Super – Conduction // *Medžiagotyra*. 1996. Nr. 2. P. 33–35.
3. Абрайтис Р. Й. Модель и механизм эрозионного разрушения огнеупоров при высоких температурах // *Огнеупоры*. 1988. № 3. С. 9–12.
4. Абрайтис Р. Й., Вайтекунас П. П. Разрушение огнеупоров высокотемпературным газовым потоком // *Огнеупоры*. 1991. № 2. С. 2–6.
5. Физическая химия силикатов. Под ред. А. А. Пащенко. Москва: Физическая школа, 1986. 368 с.
6. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. Москва: Металлургия, 1985. 480 с.
7. Маяускас И. С., Абрайтис Р. Й., Караулов А. Г., Гребенюк А. А. Воздействие высокотемпературного газового потока на огнеупоры из двуокиси циркония // *Огнеупоры*. 1968. № 6. С. 45–50.
8. Абрайтис Р. Й., Вайтекунас П. П. Расчёт течения в треугольном эрозиопластере на огнеупорной поверхности // *Огнеупоры*. 1990. № 1. С. 4–8.
9. Тамулёнис П.-А. П. Исследование теплоотдачи и сопротивления трения при турбулентном течении диссоциированных продуктов сгорания в трубе. Диссерт. канд. тех. наук. Каунас, 1972. 172 с.
10. Маяускас Ю. С., Даукнис В. И., Абрайтис Р. Й., Гринюте Г. А. Огнеупорная керамика в высокотемпературном газовом потоке. Вильнюс, 1975. 180 с.

Rimgaudas Abraitis, Egidijus Blaževičius, Darius Abraitis

ELEKTRODINIŲ MEDŽIAGŲ IŠ MAGNIOCHROMITO EROZIJA, KAI ELEKTROS SROVĖ PER MEDŽIAGĄ TEKA ESANT 1500°C TEMPERATŪRAI IR DEGIMO PRODUKTŲ SRAUTO GREIČIUI 750 m/s

Santrauka

Nagrinėjamas virsmo efektyvumas, kuris priklauso nuo elektrodų erozinių charakteristikų, užtikrinančių elektros srovės tekėjimą paviršiuose, apiplaunamuose aukštatemperatūriu jonizuotu degimo produktų srautu. Katodo erozija grindžiama medžiagos sublimacija, esant intensyviai kaitinimui, kurį sukuria elektros išlydžio stulpas, prisijungimo prie eroduojančio paviršiaus vietoje.

Medžiagos erozija sukeliama netolygiai pasiskirstančios temperatūros elektros lanko prisijungimo vietoje. Laiko trukmė neslenkant elektros lankui eroduojančiu paviršiumi didina medžiagos eroziją, kuri ypač pastebima elektrodų kraštuose pagal srauto tekėjimo kryptį.

Esant elektros srovei per 80 mA/cm², elektrodų masės nuostolių reikšmės gerokai skiriasi dėl elektros lanko nestabilumo.

Raktažodžiai: erozija, elektrodai, elektros lankas, degimo produktai, eroduojantis paviršius, struktūros pokyčiai, magnio chromitas

Rimgaudas Abraitis, Egidijus Blaževičius, Darius Abraitis

EROSION OF ELECTRODE MAGNESIUM CHROMITE MATERIALS WHEN THE CURRENT FLOWS THROUGH THE MATERIAL AT 1500 °C OF TEMPERATURE AND 750 m/s OF COMBUSTION PRODUCT FLOW

Summary

The paper deals with the analysis of the efficiency of transformation depending on the erosive characteristics of electrodes that guarantee the flow of current on the surfaces washed by a high-temperature ionized flow stream of combustion products. Cathode erosion is caused by the sublimation of the material when the heating is intensive and produced by the arc of electric discharge in the place of connection to the eroding surface. The time when the electric arc does not move on the eroding surface increases the material erosion which is especially notable on the edges of electrodes along the direction of the flow. Due to instability of the electric arc, when the current exceeds 80 mA/cm², the values of the losses of electrode mass significantly differ.

Key words: erosion, electrodes, electric arc, combustion product, eroding surface, structural alterations, magnesium chromite